

UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID

ESCUELA POLITÉCNICA SUPERIOR

**DEPARTAMENTO DE CIENCIA E INGENIERÍA DE LOS MATERIALES E
INGENIERÍA QUÍMICA**



TRABAJO FIN DE GRADO

INGENIERÍA MECÁNICA

Nuevos métodos de incorporación de fase líquida para la sinterización de aceros de baja aleación

Autor: Sergio Marín Jiménez

Directoras: Dra. Mónica Campos Gómez

Andrea Galán Salazar

Agradecimientos

Sin darme cuenta de que los años pasan volando, termino este proyecto agradeciendo enormemente a todas las personas que se han visto involucradas, de una forma u otra, que pueda tener la suerte de haber llegado al momento en el que ahora me encuentro.

Primero de todo, a mis dos tutoras. A Mónica, por proponerme este trabajo, por la simpleza para hacer parecer fácil lo difícil y por ayudarme a conseguir que mis estudios no finalicen aquí. A Andrea, por la infinita paciencia y dedicación, por la máxima disponibilidad y por enseñarme cómo se deben hacer las cosas de la manera adecuada.

Cuatro años dan para que compañeros desconocidos terminen siendo algo más que amigos de clase. A Sancho, Luis (nos queda todavía mucho), Julia, Jose, Darío, Charlie o quizás a un número, Elena, gracias por ser tan tú, tan genial y a Alex, contigo...bueno tú ya sabes todo.

A mis amigos de siempre, Iván, Cami, Adri, Alex, Isma, Yessi y Jaime por apoyarme constantemente y darme ánimos, para que esta carrera de fondo fuese lo más llevadera posible.

A mi hermano, Adri, espejo en el que me fijo desde que tengo uso de razón. Sin olvidarme de Soraya. Dedicado al mejor regalo posible que viene de camino.

Y por último y más importante, a mis padres. El sacrificio que hacéis todos los días del año porque haya podido estudiar lo que me gusta, es impagable. Os debo todo.

A todos vosotros,

Sergio

ÍNDICE DE CONTENIDOS

RESUMEN	4
ABSTRACT.....	6
1. ESTADO DEL ARTE: INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES	8
1.1. PROCESO PULVIMETALÚRGICO	9
1.2. SINTERIZACIÓN	12
1.3. SINTERIZACIÓN CON FASE LÍQUIDA	14
1.4. FASES LÍQUIDAS EN LA SINTERIZACIÓN DEL HIERRO	16
1.5. INCORPORACIÓN DE FASES LÍQUIDAS	17
2. MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS	19
3. MATERIALES Y PROCESO EXPERIMENTAL	21
3.1. MATERIALES UTILIZADOS	21
3.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE LOS POLVOS	22
I. VELOCIDAD DE FLUJO.....	22
II. DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PARTÍCULA.....	22
III. DENSIDAD DE LOS POLVOS.....	23
IV. CARACTERIZACIÓN DEL RECUBRIMIENTO	23
V. ANÁLISIS TÉRMICO. DTA-TG	25
3.3. CONSOLIDACIÓN DE LAS MUESTRAS	25
3.4. CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS CONSOLIDADAS.....	27
I. CARACTERIZACIÓN MECÁNICA: DENSIDAD Y POROSIDAD, DUREZA Y MICRODUREZA	28
a) Densidad y porosidad.....	28
b) Dureza aparente	29
c) Microdureza Vickers.....	30
II. CARACTERIZACIÓN METALGRÁFICA	30
a) LOM	30
b) SEM	31
4. RESULTADOS	33
4.1. CARACTERIZACIÓN DEL POLVO DE PARTIDA	33
I. DENSIDAD DE LOS POLVOS Y ESTIMACIÓN DEL RECUBRIMIENTO.....	34
II. VELOCIDAD DE FLUJO (FLUJÓMETRO DE HALL)	36
III. DISTRIBUCIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA	37
IV. MICROSCOPIA.....	39
V. COMPORTAMIENTO TÉRMICO	40
4.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES CONSOLIDADOS	42
I. DENSIFICACIÓN DE LOS MATERIALES SINTERIZADOS: DENSIDAD Y POROSIDAD.....	42
a) Densidad.....	42
b) Porosidad	45
II. ANÁLISIS MICROESTRUCTURAL (LOM Y SEM)	47

III.	DUREZA APARENTE Y MICRODUREZA	52
5.	CONCLUSIONES	56
6.	LÍNEAS FUTURAS	58
7.	REFERENCIAS	60

Resumen

Los requerimientos, a día de hoy, en industrias como la automovilística, se basan en obtener las mejores propiedades, al precio más reducido posible. Por estos motivos, la industria pulvimetalúrgica, es una opción muy recomendable. Esta industria permite la fabricación de grandes lotes de piezas de gran complejidad a precios bajos con una calidad óptima.

Sin embargo, la demanda de los elementos de aleación con los que se crean estos productos ha aumentado, creando fluctuaciones en la tasación del precio en materiales como el molibdeno, cobre o el níquel. Con la finalidad de poder hacer frente a estas variaciones, se están empleando otros elementos que suplan a los anteriores con las mismas o mejores propiedades.

En este trabajo se evaluará el efecto que provoca la formación de fase líquida en la sinterización debido a la inclusión de una aleación maestra recubriendo dos tipos de polvos base Fe, ASC y CrA. La incorporación del formador de fase líquida en los propios polvos base, confieren al material la posibilidad de una mejor homogeneización de su microestructura que sumado a las distintas características que aportan los distintos elementos de la aleación maestra, mejoran las propiedades globales del producto.

Con esta investigación se busca la correcta sinterización, en una atmósfera reductora. Para conseguirlo, una adecuada reducción de la capa de óxidos que se forma en la superficie de los polvos Fe es necesaria. Además, mediante los resultados se analiza la microestructura y cómo influye la aleación maestra sobre ésta.

Palabras clave: Pulvimetalurgia, aleación maestra, sinterización, fase líquida, aceros de baja aleación.

Abstract

Nowadays, the requirements in the industry, in the automobile industry, consist in obtaining the best possible properties with the best price in the market. Therefore, the powder metallurgy is a highly-recommended option. This industry allows to fabricate large lots of complex pieces with low prices and excellent quality.

However, the alloying elements demand which were used to create this type of products has grown. It has caused price fluctuations in components such as molybdenum, copper and nickel. Facing up to these variations, different alloying elements are being employed in order to substitute the previous elements in order to have the same or even better properties.

This project will evaluate the effect that, in the sintering atmosphere, the liquid phase formation causes due to the addition of a master alloy coating two different iron base powders, ASC and CrA. The formation of liquid phase on the own iron base powder gives the material the possibility of a better microstructure homogenization. Moreover, the different characteristics that the alloying elements provide, improve the global properties of the product.

The aim of this research lies in obtaining the proper sinterability in a reducing atmosphere. This objective is reached if an adequate reduction of the iron-oxide layer exists. Furthermore, with the results, the microstructure and how the master alloy affects the formation of the microstructure along the material, can be analyzed.

Key words: Powder metallurgy, master alloy, liquid phase sintering, low alloyed sintered steels.

1. ESTADO DEL ARTE: INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES

La pulvimetalurgia se ha ido desarrollando de una forma muy satisfactoria a lo largo de este último siglo. Desde que la producción de polvo de hierro se incrementara en el último tercio de siglo pasado, para la fabricación de elementos estructurales, su uso no ha dejado de aumentar, tanto que la capacidad de producción mundial de polvos de hierro en la actualidad es mayor que el consumo, no habiendo riesgo de escasez en los próximos años.

Dicha evolución se ha visto directamente relacionada con la aparición de la empresa sueca Höganas AB, la cual consiguió crear un polvo de hierro esponja con cierto nivel de calidad.

En 1937, los polvos fabricados por Höganas eran lo suficientemente buenos para empezar a producirse a pequeña escala en Suecia, para dos años más tarde estar distribuyéndolos por EE.UU.

En esta época, la compresibilidad de los polvos era baja y la reducción de los óxidos residuales tenía que producirse durante el proceso de sinterización mediante la ayuda del carbono presente en las muestras.

Durante el tiempo que duró la Segunda Guerra Mundial, se produjo un gran desarrollo en Alemania en la pulvimetalurgia del hierro. La ausencia de cobre para la fabricación de artillería, provocó que todas estas piezas se fabricaran a partir de polvo de hierro.

Al mismo tiempo, en Alemania, se intentaba progresar con otros procesos en la fabricación polvo de hierro. Mannesman AG desarrolló el método más importante, donde el polvo de hierro fundido era atomizado por un chorro de aire, llamado proceso RZ (Roheisen-Zunder-Verfahren). Con este proceso se obtenía una buena resistencia en verde, pero una baja compresibilidad.

Sobre los años 60 del siglo XX, se empezó a producir polvo de hierro por atomización por agua de hierro líquido. A medida que se siguió investigando con este proceso se consiguieron resultados de éxito de inmediato. Los polvos de hierro eran cada vez de mejor calidad y su grado de compresibilidad más alto hasta conseguir los polvos de hierro que se tienen hoy en día.

En las últimas décadas la importancia de la industria pulvimetalúrgica es atribuible al gran ahorro obtenido por la eliminación de los procesos de acabado. Asimismo, cabe destacar que la creación de nuevos materiales y de nuevas técnicas de fabricación han permitido incrementar el número de aplicaciones para estos materiales obtenidos a través de un proceso pulvimetalúrgico.

Los campos de aplicación de las piezas obtenidas mediante pulvimetalurgia son variados. Se ahorran costes, se puede fabricar a temperatura de sinterización más ajustada y existe la posibilidad de controlar las microestructuras obtenidas.

El principal problema de trabajar con estos materiales es la porosidad presente, en torno al 10-14% que hace que las propiedades del material disminuyan a medida que la porosidad es mayor. Sin embargo, desde estas últimas décadas, la adición de Cu, la técnica de aleación por

difusión y la introducción de elementos con una alta afinidad con el oxígeno (Cr, Ni) de tal manera que en cualquier atmósfera de sinterización se puedan reducir los óxidos estables formados [1], han posibilitado que las densidades de los metales aumenten de 6,3 a 7,4 $g \cdot cm^3$ [2] y se pueda obtener una mayor precisión dimensional.

Por el contrario, se debe mencionar que el precio de los elementos de aleación tradicionales como el Cu, Ni o Mo ha aumentado de manera sustancial. Además, el Cu es difícil de separar en procesos posteriores de reciclado y que, el Ni es un elemento potencialmente cancerígeno si se expone a la inhalación durante su manipulación. Circunstancias que provocan que se estén investigando diversas posibilidades, como por ejemplo el Ni o el Cr, que sigan siendo baratas y además beneficiosas para el ser humano y el medioambiente.

1.1. PROCESO PULVIMETALÚRGICO

El método más convencional de fabricación de un componente sinterizado sigue las siguientes etapas: mezcla de polvos y aditivos, compactación uniaxial, sinterización y operaciones de acabado que le confieren las prestaciones necesarias a la pieza.

Los principales métodos de obtención de polvo Fe para incorporarlo a un proceso pulvimetalúrgico realizados por la empresa Höganäs son dos [3]:

- El proceso hierro esponja: es esencialmente un proceso químico. Este hierro esponja se obtiene a partir de la reducción del mineral de hierro. Se le extrae el oxígeno al mineral de hierro. Esta reducción es posible en el interior de unos hornos, que alcanzan una temperatura que permite una combustión regulada apta para la eliminación del oxígeno. El producto final que se obtiene es un producto metálico poroso.
- El proceso de atomización por agua: la materia prima se funde para pasar a la cámara donde se formarán los polvos. Mediante una boquilla, el agua (que es el medio atomizador) impacta contra el material fundido en movimiento, produciendo partículas, en su mayoría, con formas irregulares.

Mediante la investigación, a lo largo de estas últimas décadas, se han ido consiguiendo avances sobre la mejor manera de fabricar polvos o con qué elementos en especial combinar los polvos de hierro para conseguir unas mejores propiedades.

Se conoce que los elementos como el Mn o el Si aumentan en mayor medida las propiedades del acero a como lo hacen los elementos tradicionales utilizados en pulvimetalurgia. No obstante, su alta afinidad con el oxígeno provoca que sea más complicado el proceso de conformado. Sin embargo, si se introducen dichos elementos en forma de “aleación maestra”, prealeados con otros elementos que son menos afines con el oxígeno se consigue que la sensibilidad a la oxidación sea menor [16].

En la siguiente tabla (Ver Tabla 1.1) se observan distintas técnicas para introducir elementos de aleación en aceros sinterizados:

Tabla 1.1 Técnicas de aleación

Técnica de aleación	Definición
<p>Polvos mezclados</p> 	<p>El polvo de hierro se combina con cantidades necesarias de los elementos de aleación en polvo. Durante la sinterización tiene lugar el proceso de aleación.</p>
<p>Polvos predifundidos</p> 	<p>Antes de la sinterización, los polvos base Fe y los polvos de los elementos de aleación se someten a un tratamiento térmico en una atmósfera reductora, produciéndose inter-difusión entre dichos polvos.</p>
<p>Polvos prealeados</p> 	<p>El Fe es atomizado junto con los elementos de aleación para producir los polvos, obteniendo una solución sólida.</p>
<p>Aleación maestra</p> 	<p>Polvo con gran contenido en elementos de aleación que es mezclado con un polvo base, de tal manera que la composición final del acero se logra tras la sinterización.</p>

Se define aleación maestra como una técnica de aleación pulvimetalúrgica, donde un polvo base Fe se mezcla con un polvo de gran contenido en elementos de aleación, tratando de obtener una pieza final con una composición, microestructura y propiedades deseadas.

Mediante la aleación maestra se consigue obtener una serie de ventajas con respecto a los métodos anteriormente definidos:

- Diseñar sistemas de aleación que permitan cumplir un objetivo concreto con la ayuda de un elemento formador de fase líquida que distribuya por todo el espacio los elementos de aleación.
- Mantiene la compresibilidad del polvo base.
- Permite una gran flexibilidad dependiendo de la aplicación que se quiera dar al producto final.
- Introduciendo elementos, de elevada afinidad con el oxígeno, en forma prealeada en lugar de polvos elementales, se logra disminuir su actividad química lo que posibilita una sinterización más sencilla.

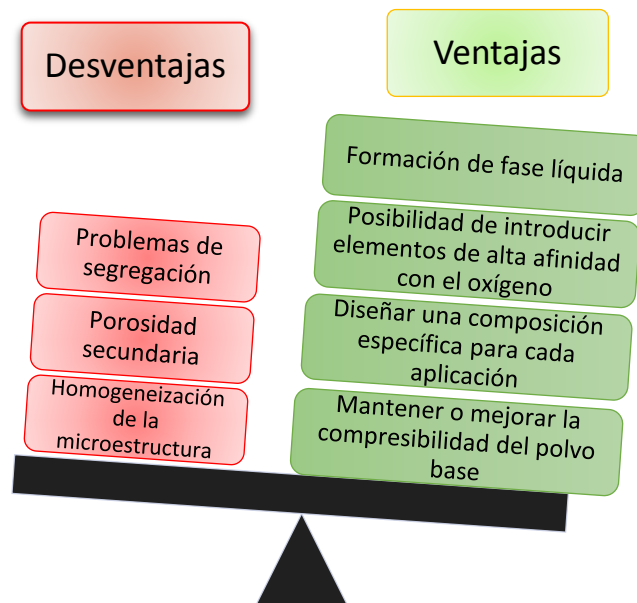


Fig. 1.1 Ventajas y desventajas de las aleaciones maestras

En resumen, como se puede observar en la Fig. 1.1, las ventajas más importantes de las aleaciones maestras son numerosas y corresponde al hecho que, desde hace gran cantidad de años, se trate de conseguir aleaciones maestras que formen fase líquida que active la sinterización e introducir elementos que tengan gran afinidad con el oxígeno.

Sin embargo, existen también una serie de desventajas. Se pueden dar casos en los que haya problemas de segregación durante el transporte en la sinterización, lo que implica que la composición pueda ser no uniforme. Efecto que se puede ver reducido con la implicación del carbono en una medida adecuada. Además, puede haber casos de formación de porosidad secundaria. Esta porosidad se forma en el lugar que se encuentran inicialmente las partículas de la aleación maestra ya que el líquido tiende a fluir hacia los poros adyacentes. Y, por último, se pueden formar problemas de homogeneización de la microestructura [7].

Los materiales que se utilizan en este estudio son polvos base Fe atomizados en agua (ASC y CrA). Estos polvos son capaces de formar una superficie con una composición química heterogénea, si poseen, como es el caso, elementos de aleación muy afines con el oxígeno, como lo son el Cr o el Si, proveniente de la aleación maestra MA1 [4]. Eso implica que dicha superficie se forme por una fina capa de óxido de hierro y óxidos estables (SiO_2 o CrO) (Ver Fig.

1.2) que se establezcan a causa de la interacción entre el oxígeno y los elementos de aleación [5].

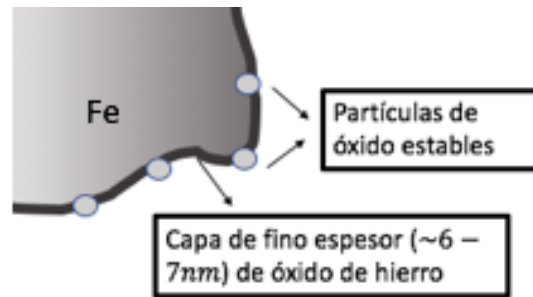


Fig. 1.2 Superficie de la partícula de hierro atomizada

En el proceso de calentamiento del ciclo de sinterización, la capa de óxido de hierro se reduce produciendo que la difusión se inicie y se formen cuellos de sinterización por el contacto entre partículas [6]. Por este motivo, la adición de una aleación maestra incrementa notablemente la velocidad de difusión por la gran cantidad de elementos de aleación.

1.2. SINTERIZACIÓN

La sinterización es el proceso por el cual, los polvos de metal compactados, se convierten en sólidos coherentes a temperaturas inferiores a su punto de fusión. Las uniones de los polvos provocan compactos con una cierta resistencia mecánica y con un cierto grado de porosidad. Durante el proceso de sinterización las partículas se unen por difusión y por otros mecanismos de transporte atómico [7].

Se pueden sinterizar mezclas de polvos de un único metal o formando una aleación con varios elementos (hierro, cromo, níquel, silicio, cobre, etc.). Para conseguir que el proceso de sinterización sea el mejor posible, se deben controlar una serie de parámetros [7]:

- Tiempo y temperatura: a mayor temperatura de sinterización menor es el tiempo que se requiere para conseguir el grado de unión entre las partículas de polvo en el compacto. Sin embargo, obtener tiempos de sinterización más cortos no es barato. Elevar las temperaturas de sinterización puede suponer un gasto importante en el mantenimiento de los hornos de sinterización.
- Estructura geométrica de las partículas de polvo: los polvos constituidos por partículas más gruesas sinterizan más lentamente que aquellas que son más finas y con alta porosidad interna. Aunque, los polvos gruesos sinterizan más lento, las partículas finas se contraen más y son más difíciles de procesar.
- Composición de la mezcla de los polvos: los componentes de la mezcla de los polvos se seleccionan procurando conseguir las propiedades físicas deseadas y controlando los cambios dimensionales.
- Densidad del compacto: Las uniones que se crean son más eficientes cuanto mayor es el área total de contacto entre las partículas, debido a que la densidad en verde del compacto es mayor.

- Composición de la atmósfera protectora en el horno de sinterización: la atmósfera protectora debe llevar a cabo varias funciones durante la sinterización, como son la de proteger a los materiales frente a la oxidación y reducir los posibles óxidos superficiales residuales y mejorar el contacto metálico entre las partículas de polvo adyacentes o la de proteger los compactos que tienen carbono de la decarburización.

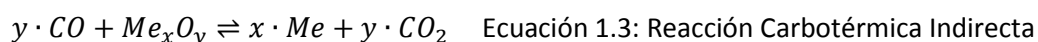
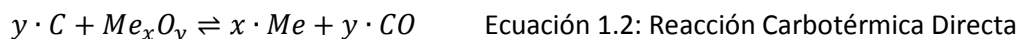
El diagrama Ellingham-Richardson permite conocer las condiciones termodinámicas de presión parcial y temperaturas necesarias para la disociación del óxido [8]. La reacción que se produzca a cierta temperatura, es la que tiene la energía libre de Gibbs más negativa. En la Fig. 1.3 se observa el diagrama anteriormente mencionado.

En el caso de una atmósfera de sinterización de carácter reductor, como es $N_2 - 10H_2 - 0,1CH_4$, la primera etapa de reducción se produce $\sim 400^\circ C$. En esta temperatura es el hidrógeno e que actúa como agente reductor de los óxidos de hierro. Esto se conoce debido a que se genera H_2O [9]. En la Fig. 1.3, se puede observar la reducción en color verde:

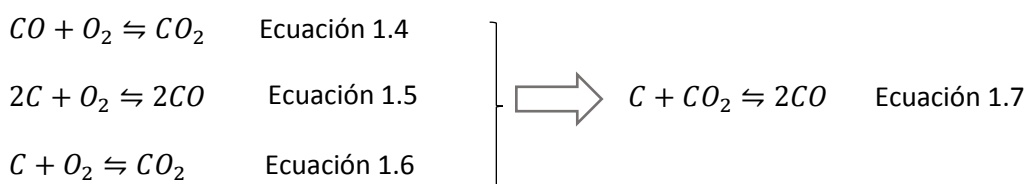


Cuando el metal se encuentre por encima de la línea del carbono en el diagrama de Ellingham-Richardson, será el carbono el agente reductor, proveniente de las muestras, es decir, en temperaturas medias y altas ($750^\circ C - 950^\circ C$) para que la operación de reducción pueda llevarse a cabo [10].

Cuando el carbono actúa como agente reductor y el óxido se va a reducir (reducción carbotérmica), puede hacerlo mediante dos formas: la reacción carbotérmica directa del carbono (Ecuación 1.2) o según la reacción indirecta por reacción con el monóxido de carbono (Ecuación 1.3):



La primera de las ecuaciones implica la reducción en los puntos de contacto donde los óxidos de los metales se encuentran en contacto con las partículas de grafito. Punto que se localiza de manera complicada debido a que los contactos directos entre el grafito y el polvo base son limitados. La segunda ecuación se produce cuando el agente reductor se encuentra en estado gaseoso en forma de monóxido de carbono (CO). La presencia de CO viene determinada por unas condiciones de temperatura y presión. Estas condiciones vienen indicadas en la reacción de Boudouard (Ecuación 1.7) [10,16]. Esta reacción es una reacción de equilibrio que se obtiene de la combinación de tres ecuaciones (ec. 1.4 a la 1.6) representadas en el diagrama de Ellingham-Richardson de la Fig. 1.3, en color rojo:



A temperaturas inferiores al equilibrio de Boudouard, el C se oxida formando CO_2 , según la ecuación 1.4. Por otro lado, cuando se alcanzan temperaturas superiores, el C se oxida para formar CO según la ecuación 1.5. y la reacción de la ecuación 1.4. ocurrirá en sentido inverso. La temperatura de ese punto de equilibrio está determinada por el punto de corte entre la reacción de oxidación del metal y la reacción carbotérmica indirecta de la ecuación 1.3.

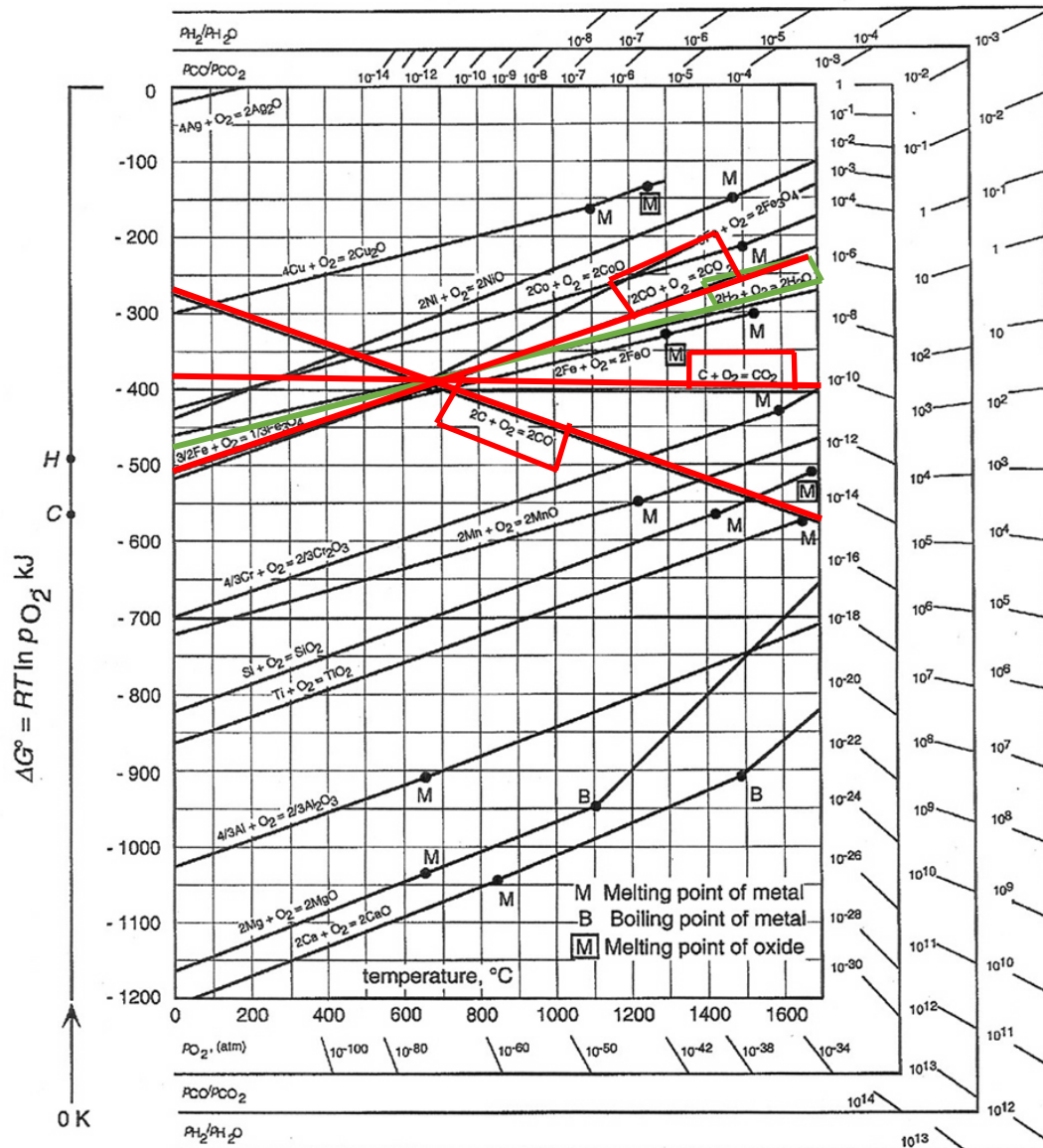


Fig. 1.3 Diagrama Ellingham-Richardson. Representaciones de las reacciones del equilibrio de Boudouard (rojo) y la reducción con H_2 (verde) [11].

1.3. SINTERIZACIÓN CON FASE LÍQUIDA

La sinterización con fase líquida es una variación al proceso habitual de sinterización en estado sólido, muy usada en pulvimetalurgia, para la obtención de muestras de alta densidad, acelerar los procesos de aleación y a una mejor homogeneización de las mismas [13]. Por lo

tanto, el tiempo determinado que dura el periodo de sinterización coexisten la fase líquida con las partículas sólidas.

La mezcla de polvos con distinta composición química implica, generalmente, la formación de fase líquida, que se puede formar debido a la incorporación de un componente con un punto de fusión menor al del componente principal o por reacción eutéctica entre componentes. Dependiendo de lo solubles que sean los componentes, se puede originar una fase líquida que sea permanente o transitoria, donde la composición varía a medida que dura el proceso de sinterización [12]. Sin embargo, el uso de la fase líquida no queda restringido a estas alternativas.

Las etapas de sinterización en presencia de fase líquida se pueden dividir en tres etapas dominantes distintas según el mecanismo que controle la velocidad de reacción [13]:

1. Redistribución del líquido y reordenamiento de las partículas sólidas bajo la influencia de los gradientes de tensión debidos a la capilaridad. Se deduce que el líquido debe mojar adecuadamente al sólido, es decir, el ángulo de contacto ha de ser pequeño.
2. Densificación y acomodación de la forma del grano por solución-precipitación. Los mecanismos del transporte de masa favorecen el crecimiento de las partículas grandes en detrimento de las más pequeñas, comienza el crecimiento de cuellos y la coalescencia de partículas.
3. Etapa final de la sinterización. Los mecanismos de difusión en estado sólido favorecen el crecimiento del grano y la eliminación de la porosidad.

Con el objetivo de una mejor comprensión, a continuación, se muestran en la Fig. 1.4, las distintas etapas en la sinterización con fase líquida:

- a) Compacto heterogéneo inicial.
- b) El componente con el punto de fusión menor se funde y se infiltra por los espacios entre las partículas sólidas dejando detrás grandes poros.
- c) La aleación entre la fase sólida y líquida ocurre. La fase líquida desaparece gradualmente.

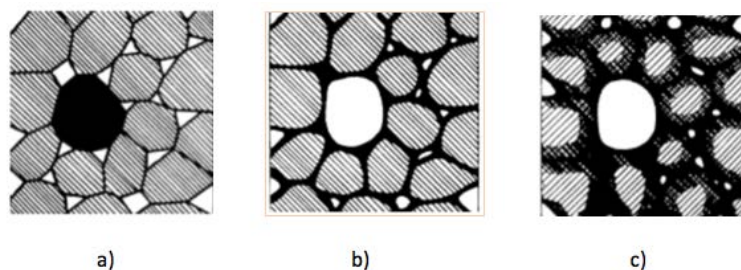


Fig. 1.4 Sinterización con fase líquida transitoria [13]

Uno de los objetivos del trabajo es estudiar el polvo base Fe recubierto con una aleación formadora de líquido durante la sinterización consiguiendo una distribución uniforme de este. A continuación se procede a explicar el proceso por el cual, la fase líquida difunde alrededor de la partícula.

Durante la primera fase de formación del líquido, a una temperatura ligeramente superior a la temperatura de solidus de la MA1 (1073°C) [12], la fase líquida es capaz de expandirse y repartirse rápidamente, principalmente por los pequeños poros o por las fronteras de los granos de Fe, con la consecuencia negativa de formar porosidad secundaria. Esta característica de la aleación maestra mejora cuando los polvos de aleación se añaden en pequeñas cantidades. Con el aumento de la temperatura los procesos de interdifusión mejoran y parte del líquido desaparece para pasar a formar una solución sólida. Para cuando la temperatura de sinterización ha sido alcanzada, la mayoría del líquido ha desaparecido, incitando a que la homogeneización se produzca durante la etapa isoterma a 1120 °C durante 30'.

Debido al tipo de recubrimiento MA1, la primera parte del líquido, se queda por las cercanías por donde ha sido creado y se disuelve preferentemente en las partículas de hierro adyacentes. Cuando la temperatura aumenta, el líquido creado también lo hace y una mayor difusión del hierro es posible, hasta cierto punto. Además, la formación de áreas con zonas ricas en elementos de aleación debidas al líquido creado, promueven zonas con poros secundarios en la cercanía [14].

1.4. FASES LÍQUIDAS EN LA SINTERIZACIÓN DEL HIERRO

La relación entre la calidad de las propiedades físicas finales de una pieza después de la sinterización con el coste del proceso, indica, en la industria pulvimetalúrgica, la eficiencia del proceso. Por consiguiente, se busca que los elementos estructurales basados en polvo de hierro, posean una buena resistencia mecánica, tolerancias dimensionales ajustadas, sin llegar a alcanzar temperaturas ni tiempos elevados de sinterización, ya que aumentan notoriamente el precio del proceso y con ello, los costes de producción del producto final.

Para ayudar a conseguir los fines previamente mencionados, la presencia de fase líquida en la sinterización del Fe mejora el transporte de masa debido a que es considerablemente más rápido en una fase líquida que en una fase sólida. Además, la fricción es menor, por esta razón las partículas sólidas son capaces de reordenarse mejor, consiguiendo una menor porosidad y mayor densificación.

Se conoce que muchas mezclas comerciales de hierro contienen Cu como formador de fase líquida [15-16]. El cobre puede producir un crecimiento dimensional demasiado elevado durante la sinterización. Por este motivo, la adición de grafito es muy usual para contrarrestar dicho crecimiento. El carbono en forma de grafito, es capaz de reducir los óxidos más estables que el H₂, de la atmósfera reductora, no es capaz de reducir a temperaturas en torno a los 750°C y los 950°C.

Nuevos estudios [16,20] trabajan con la incorporación de nuevas fases líquidas mediante aleaciones maestras que aumenten la resistencia de los materiales, como el uso del Si. Es un material barato, capaz de aumentar la resistencia del componente y añadido a la maestra de manera reducida, provoca puntos de fusión más bajos. Además, el silicio es capaz de acelerar el proceso de sinterización estabilizando la ferrita. Por el contrario, su afinidad con el oxígeno es bastante elevada, lo que causa determinados problemas a la hora de eliminar los óxidos que forma durante el ciclo de calentamiento en el proceso de sinterización.

1.5. INCORPORACIÓN DE FASES LÍQUIDAS

Uno de los métodos para promover que ocurra una fase líquida es integrar una aleación maestra al polvo base Fe con pequeños contenidos de aleación, por debajo del 4% en peso. La aleación maestra que se utiliza en este proyecto es: Cu-2,1Ni-1,2Si (% en peso) [17]. Aunque no es la única, ya que existen aleaciones maestras basadas en carburos, con Mn o con Mn y Si. Estos carburos protegen a la aleación maestra, de la oxidación que se crea durante el periodo que dura el ciclo de calentamiento de la sinterización.

El reto principal de la adición de una aleación maestra es el de formar durante la sinterización, una fase líquida que aporte una rápida difusión, provoque una buena mojabilidad del líquido en el sólido y una buena homogeneización en la microestructura.

Debido a la aleación maestra que se utiliza en este trabajo, se consigue una fase líquida por debajo de las temperaturas habituales de sinterización de los aceros, 1120°C. Esto es posible gracias a que, el principal formador de la fase líquida, el Cu, tiene el punto de fusión en 1083°C [18]. Sin embargo, el Cu provoca un hinchamiento no deseado. El Ni permite reducirlo y además, consigue mejorar la distribución de la fase líquida sobre el acero [19]. El último elemento, Si, actúa como elemento reductor durante la sinterización y consigue mejor mojabilidad del líquido en el sólido [20]. Cabe destacar, que el silicio cuando forma parte de la aleación maestra y se mezcla con los polvos base Fe, se produce el fenómeno de “internal gettering”. Durante el ciclo de calentamiento de la sinterización, el Si, muy afín al oxígeno, forma óxidos que son muy complicados de reducir. Este factor afecta negativamente a la difusión y formación de cuellos entre granos. No obstante, este fenómeno puede ser mitigado controlando la relación de presiones $\left(\frac{P_{CO}}{P_{CO_2}}\right)$, con una atmósfera reductora de H₂, de tal manera que elimine gran parte del oxígeno en forma de H₂O a una temperatura determinada. Así, se consigue la oxidación del Si y la reducción del hierro [21].

En el periodo del calentamiento, las partículas se unen por medio de la difusión. Primero, los elementos de aleación son capaces de incorporarse a la superficie de los polvos Fe, difundiendo por borde de grano y segundo, por difusión en volumen. Esto ocurre debido a los gradientes de composición que se forman a causa de los distintos elementos que forman los polvos. A medida que la temperatura asciende, la densificación aumenta. Además, se produce la fusión de los elementos formadores de la fase líquida a una cierta temperatura, lo que favorece el aumento de la densidad de la muestra. La densificación mayoritaria ocurre cuando el sólido se sinteriza y el líquido es capaz de introducirse e infiltrarse entre los poros que existen en las muestras [13].

Por lo tanto, una correcta elección de la aleación maestra formadora de fase líquida provoca que, la fase líquida se reparta de una manera rápida, si la mojabilidad es buena y un posee un carácter poco disolutivo; se consiga una mejor homogeneidad de la microestructura, muestra alcance mejores propiedades mecánicas debido a los elementos de aleación en la mezcla o posea unas características específicas dependiendo de la aplicación.

2. MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS

Cada vez más rápido, las industrias como la del automóvil, necesitan innovaciones. Piezas con una mayor fiabilidad que les permita llevar sus productos al mercado con un costo bajo para conseguir un mayor beneficio. Por otra parte, en los últimos años, los elementos de aleación más comúnmente usados para aceros de baja aleación (Cu, Mo) han elevado su precio en el mercado. Por estos motivos, se ha profundizado la investigación en elementos de aleación que sean más baratos y efectivos (Cr, Si) que permitan hacer frente a problemas relacionados con la falta de homogeneidad (Cu) manteniendo un buen nivel de prestaciones, aun cuando tengan una mayor sensibilidad por el oxígeno, lo que exige de condiciones de procesado más estrictas.

Por lo tanto, el objetivo de este proyecto es estudiar un método de producción de polvos en el que la fase líquida se incorpora de forma homogénea mejorando su distribución y, optimizando la cantidad necesaria cuando se quieren mejorar las prestaciones de un acero de baja aleación sinterizado. Para ello, se recubren mediante sputtering distintas cantidades de polvo base Fe, con una aleación maestra formadora de fase líquida. Los polvos férricos así obtenidos serán consolidados mediante compactación y sinterización para poder estudiar el resultado final.

Para poder obtener este requerimiento, hay tres aspectos críticos que deben ser analizados en este trabajo, como muestra la Fig. 2.1.

- Caracterización de la aleación maestra
- La importancia de la atmósfera de sinterización, de carácter reductor, en el estudio del recubrimiento del polvo y, por consiguiente, la formación de fase líquida.
- Las distintas propiedades físicas obtenidas de los distintos elementos mezclados con la aleación maestra.

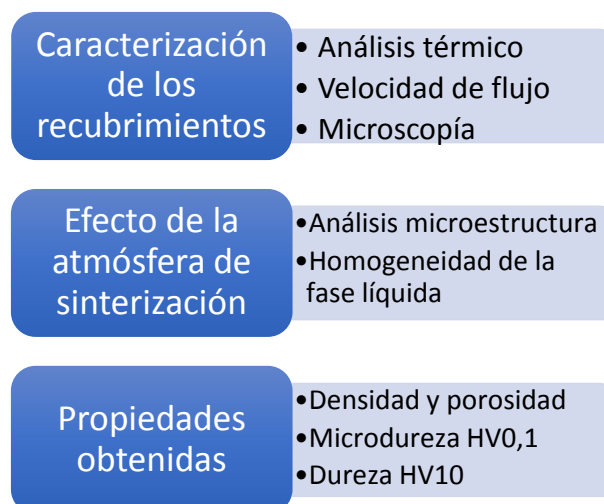


Fig. 2.1 Aspectos que han de ser considerados para alcanzar el objetivo

3. MATERIALES Y PROCESO EXPERIMENTAL

En este capítulo se exponen los distintos materiales y técnicas de caracterización que se utilizan a lo largo de este proyecto. Por un lado, se estudian las distintas técnicas de caracterización de los polvos de base Fe recubiertos mediante la técnica de “Sputtering”, por la aleación maestra de interés (MA1). La técnica de recubrimiento basada en “Sputtering” (o recubrimiento de un compuesto base por bombardeo de iones) se realizó en la Universidad de Coimbra, dentro del grupo de Ingeniería Mecánica. Por otro lado, se muestra la consolidación y caracterización de las muestras.

3.1. MATERIALES UTILIZADOS

Con el objetivo de estudiar la sinterabilidad, dos distintos tipos de hierro, ASC 100.29 y Astaloy CrA, han sido utilizados. Siete probetas, con determinadas composiciones, se han obtenido de la mezcla de polvos de hierro, grafito y elementos de aleación, añadidos en forma de aleación maestra recubriendo al polvo base Fe [171717]. Los materiales de partida y procesados, empleados en el proyecto, son presentados en la Tabla 3.1 y Tabla 3.2, respectivamente:

Tabla 3.1 Materiales de partida

Materiales de partida	Características
Polvo Fe	ASC100.29: Polvo de Fe , O<0,08%, C<0,01% (Höganäs AB, Suecia)
Polvo Fe prealeado	Astaloy CrA: Polvo de Fe prealeado con 1,8%Cr atomizado en agua, (Höganäs AB, Suecia)
Carbono	Grafito Kropmülf UF4
Aleación Maestra formadora fase líquida	MA1: Polvo atomizado en gas de Cu-2.1Ni-1.2Si (UC3M, [17])

Tabla 3.2 Materiales procesados¹

Nomenclatura	Composición
<i>ASCc</i>	Polvo Fe ASC recubierto con MA1
<i>ASCc-0,6%C</i>	Polvo Fe ASC recubierto con MA1 + 0,6 grafito
<i>ASC-0,6%C-2%ASCc</i>	Polvo Fe ASC + 2% polvo Fe recubierto con MA1 +0.6 grafito
<i>ASC-0,6%C-2%CrAc</i>	Polvo Fe ASC + 2% polvo Fe prealeado recubierto con MA1 +0.6 grafito
<i>CrAc</i>	Polvo CrA recubierto con MA1
<i>CrAc-0,6%C</i>	Polvo CrA recubierto con MA1 + 0,6 grafito
<i>CrA-0,6%C-2%CrAc</i>	Polvo CrA+ 2% polvo CrA recubierto con MA1+0.6 grafito

¹ El subíndice c denota los polvos “coated” recubiertos

3.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE LOS POLVOS

Las diversas técnicas de caracterización que se llevan a cabo en los polvos CrA, CrAc, ASC y ASCc para conocer sus propiedades, se muestran en la siguiente figura (Ver Fig. 3.1):

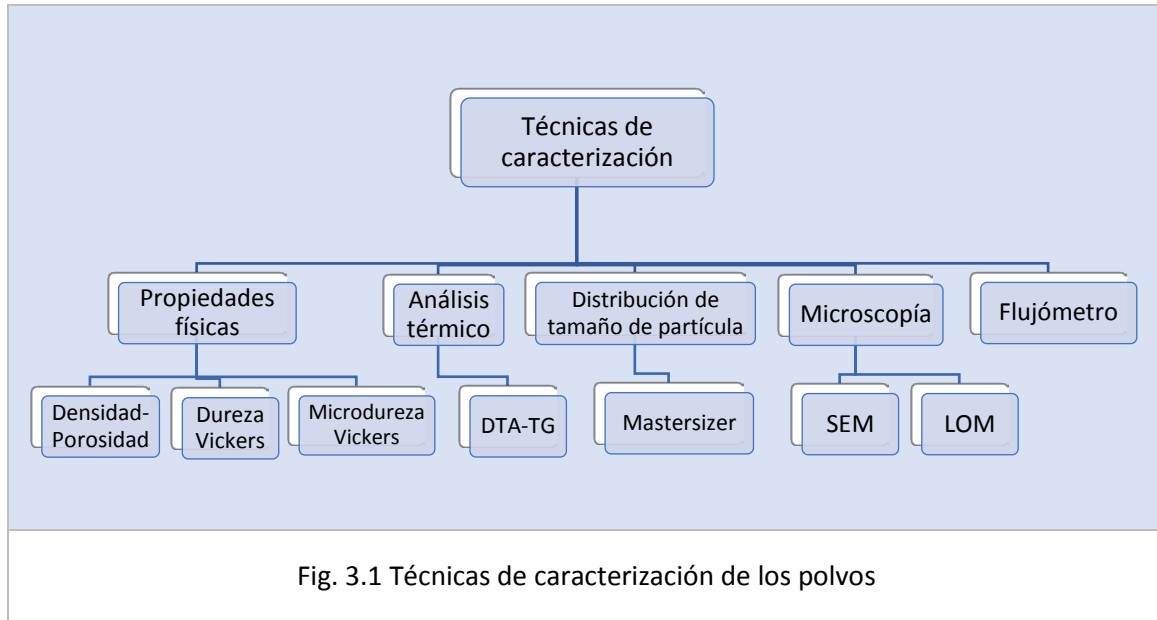


Fig. 3.1 Técnicas de caracterización de los polvos

I. Velocidad de flujo

La norma “Test Method for Flow Rate of Metal Powder” de ASTM [22], define a la velocidad de flujo como la cantidad de tiempo, en segundos, que una cantidad de 50 g de polvo seco tarda en pasar a través de un embudo de apertura normalizada [23] (flujómetro de Hall). La medida comienza cuando se retira el bloqueo a la salida del cono hasta el vertimiento completo de toda la cantidad de polvo. Es un factor limitante en el ciclo de compactación debido a que la velocidad de flujo está directamente relacionada con la compresibilidad de los polvos. Altas velocidades de flujo (tiempos cortos) del polvo son deseables en ambientes de alta producción.

Es importante destacar que, aunque esta velocidad (s/g) se calcula sabiendo el tiempo que tardan 50g de material en polvo en caer por un embudo de boquilla normalizada hasta un recipiente; en este proyecto, se carecía de tanta cantidad de polvo recubierto por la aleación maestra MA1. Las medidas se realizaron con 38,97 g de polvo ASCc y CrAc.

II. Distribución de tamaño de partícula

La distribución de tamaño de partícula para cada una de las fracciones de polvo se realiza mediante la técnica de difracción láser según la norma ISO 13320:2009 [24].

El análisis de tamaño de partícula se ha utilizado para medir la distribución de tamaños de partícula de los polvos ASC y CrA base y de los polvos recubiertos de aleación maestra obtenidos tras la atomización y sputtering, para poder realizar una comparación entre ellos sobre el efecto que tiene el recubrimiento en la distribución.

El equipo utilizado es un MasterSizer 2000 de la empresa Malvern Instruments, con una unidad de medida en húmedo Scirocco 2000, haciendo uso de la técnica de la difracción láser, la cual emplea el principio físico de dispersión de ondas electromagnéticas aplicando la Teoría de Mie [25]. No todas las partículas de las muestras tienen una forma redondeada, esférica, por lo tanto, es necesario que se emplee el término de “diámetro equivalente” para detallar el tamaño de las partículas. Las distribuciones granulométricas se diferencian, en este trabajo, en función de su d_{90} , d_{50} y d_{10} , que representan el diámetro máximo para el 90-50-10 % respectivamente de las partículas de la distribución.

III. Densidad de los polvos

La norma que se utiliza para realizar los cálculos de la densidad es la norma estándar UNE-EN ISO 2738:2000 [26]. Uno de los principales objetivos que se tratan de alcanzar con respecto a los polvos usados en la industria de la pulvimetalurgia, es la obtención de mayores densidades del producto final. Para conseguir dicha meta, uno de los recursos que se utilizan es el de rodear al polvo base Fe de una aleación maestra para que la densidad de la pieza final consiga aumentar, y según la cantidad y componentes del recubrimiento, poder tener unas mejores propiedades finales.

Se tiene como objetivo, comparar las densidades de los polvos base Fe frente a los polvos base Fe recubiertos por la aleación maestra. Se puede ver de una manera más clara en la Fig. 3.2:

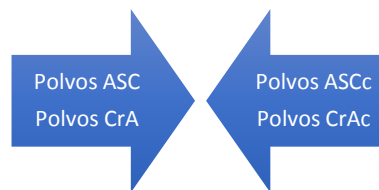


Fig. 3.2 Polvos a los que se les realiza la comparativa de densidades

De este modo, se puede realizar un análisis sobre cómo la aleación maestra afecta al valor de la densidad del polvo. Para obtener el valor de las densidades, se utiliza el picnómetro AccuPyc 1330 V3.03.

IV. Caracterización del recubrimiento

El recubrimiento de los polvos base Fe es la aleación maestra MA1 cuya composición es Cu-2,1Ni-1,2Si [17] como se ve en la Fig. 3.3. El principal objetivo de recubrirlos polvos base Fe es de conseguir una distribución homogénea del formador de fase líquida, en este caso de MA1.

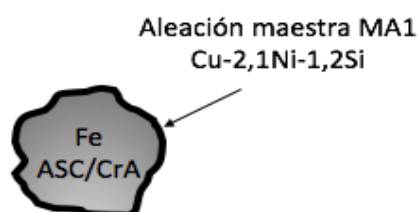


Fig. 3.3 Polvo de Fe recubierto de la aleación maestra MA1

El recubrimiento de la aleación maestra ha sido llevado a cabo en la universidad de Coimbra mediante el uso de la técnica de pulverización catódica, más conocida como “Sputtering”. Este proceso es principalmente un bombardeo iónico, que mediante la deposición en fase de vapor, logra que el material se adhiera, en este caso, la aleación maestra, al polvo base Fe.

Para caracterizar la cantidad de recubrimiento que rodea al polvo base de Fe, se utiliza la siguiente ecuación (ecuación 3.1):

$$\text{Cantidad de recubrimiento (\%)} = \frac{\text{densidad}_{\text{polvo recubierto}} - \text{densidad}_{\text{sin recubrir}}}{\text{densidad}_{\text{polvo recubierto}}} \quad \text{Ecuación 3.1}$$

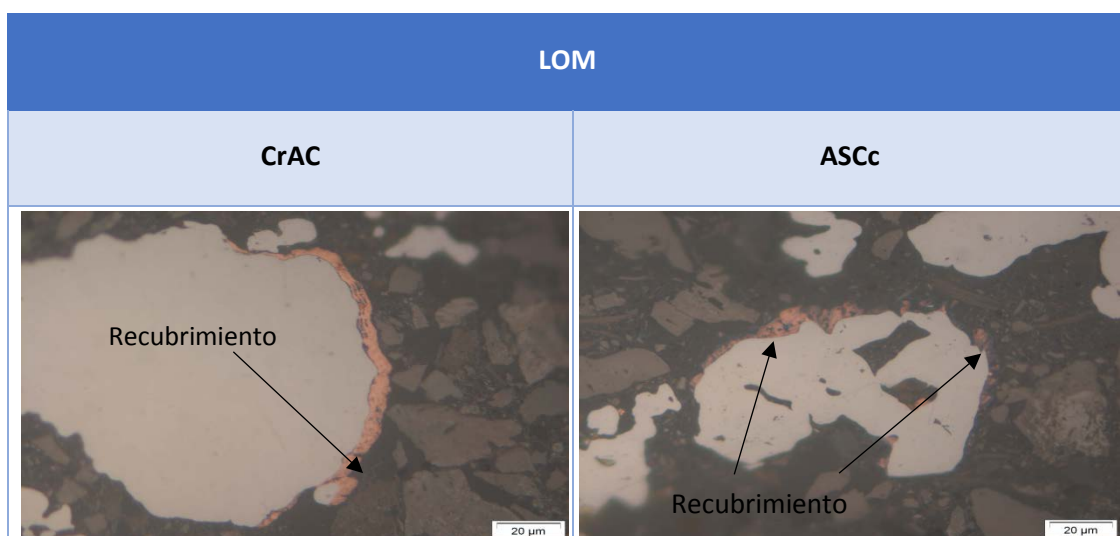
Para hacer uso de la ecuación anterior, es necesario averiguar la densidad mediante el picnómetro, tanto del polvo recubierto de aleación maestra como del polvo base sin recubrir para poder establecer una medida de comparación. De esta manera se puede obtener un porcentaje de cantidad final de aleación maestra, con respecto a una misma cantidad de masa para ambos polvos.

Para observar de qué forma y cómo recubre la aleación maestra a los polvos de Fe, se utiliza el Microscopio óptico de luz (LOM). Este microscopio proporciona imágenes de gran aumento que permiten observar la microestructura de los polvos y de esta forma, analizar la cantidad que corresponde a MA1 o a polvo base Fe. Este proceso se lleva cabo con el programa analizador de imágenes, ImageJ. Como ejemplo, la Tabla 3.3 muestra la microestructura de los polvos ASCc y CrAc que se obtiene mediante el LOM, y que permite el cálculo del recubrimiento

Para el cálculo del recubrimiento mediante el programa ImageJ, se hace uso de la ecuación 3.2:

$$\text{Cantidad de recubrimiento (\%)} = \frac{\text{área}_{MA1}}{\text{área}_{\text{polvo base}} + \text{área}_{MA1}} \quad \text{Ecuación 3.2}$$

Tabla 3.3 Recubrimiento de aleación maestra sobre los polvos base Fe



V. Análisis térmico. DTA-TG

Bajo dicha definición se engloban un conjunto de técnicas analíticas que estudian el comportamiento térmico de los materiales.

En este caso, se emplea un análisis térmico diferencial DTA-TG.

Este análisis se agrupa en una serie de técnicas en las cuales se sigue una propiedad de la muestra, como la variación de la masa o de los distintos cambios en las propiedades de los materiales con respecto a los incrementos de temperatura, en una determinada atmósfera, en función del tiempo o de la temperatura cuando dicha muestra se somete a un programa de temperatura controlado.

Para hacer los ensayos se utiliza el equipo SETARAM tipo S60/58350, en el cual se usa una atmósfera de Ar, hasta 1150 °C, aplicando una velocidad tanto de calentamiento como de enfriamiento de $10 \frac{^{\circ}\text{C}}{\text{min}}$.

- Termogavimetría: está basada en la medida de variación de la masa de la muestra cuando se la somete a un cambio de temperatura en atmósfera controlada previamente mencionada [27]. El registro de cambios nos dará información sobre si la muestra se descompone o reacciona con otros componentes.
- Análisis Térmico Diferencial (DTA): se somete a una variación de temperatura tanto a la muestra como a un material de referencia, que es inerte desde el punto de vista térmico, físico y químico. El DTA mide la diferencia de temperatura entre la muestra y el material de referencia, en función del tiempo a temperatura constante o de la temperatura en cada momento, bajo una atmósfera controlada. Determina la temperatura de *solidus* y *liquidus*. Se trata de una técnica que permite detectar si se dan procesos endotérmicos o exotérmicos en la muestra obteniendo, además, a que temperatura tienen lugar estos cambios energéticos [27].

3.3. CONSOLIDACIÓN DE LAS MUESTRAS

En esta investigación, los aceros sinterizados han sido obtenidos mediante la ruta convencional de la pulvimetalurgia: mezcla, compactación y sinterización. Para las muestras en verde, las probetas han sido obtenidas mezclando los polvos y compactándolos posteriormente

La mezcla se realiza en una turbula del tipo “Type T2 C”. Dicha mezcla se compacta en forma de pastilla de 16 milímetros de diámetro mediante compactación uniaxial con doble punzón, aplicando una presión de 600 MPa. El lubricante usado para este proceso es el denominado estearato de cinc ($\text{C}_{36}\text{H}_{70}\text{O}_4\text{Zn}$). Dicho lubricante se añade sobre las paredes de la matriz y los punzones para evitar que la matriz gripe al retirar la muestra por eyección.

La sinterización se llevará a cabo en un horno de sinterización tubular CARBOLYTE 3/99/750. La atmósfera de sinterización utilizada tiene carácter reductor, concretamente $\text{N}_2 - 10\text{H}_2$, llevando el ciclo de sinterización hasta una temperatura de 1120°C durante 30 minutos, con una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 5°C/min.

Con el objetivo de poder observar los resultados en el microscopio óptico y poder realizar la microdureza es necesaria la preparación de la superficie mediante desbaste y pulido con alúmina $0,3\ \mu\text{m}$.

A modo de esquema la Fig. 3.4 recoge la ruta de procesado de los distintos materiales objeto de estudio:

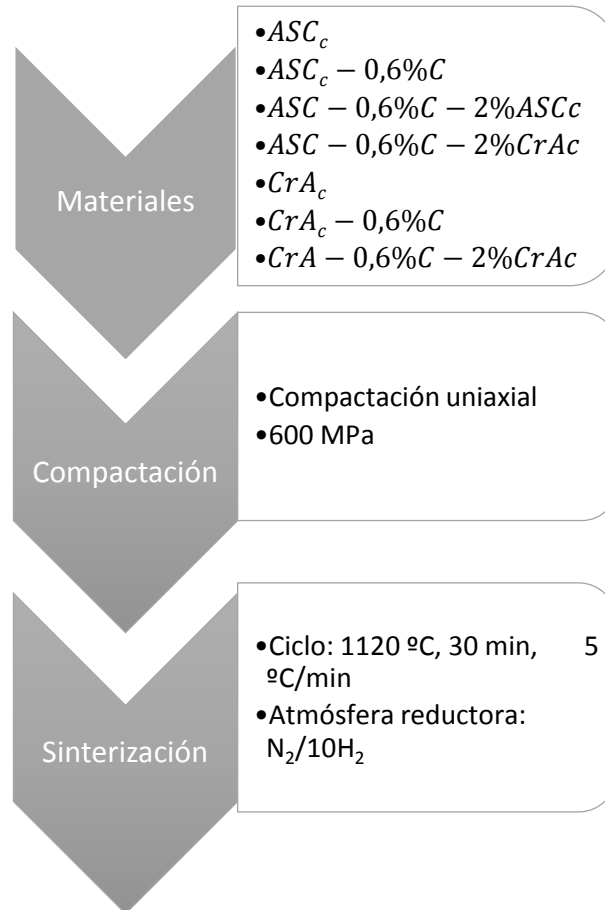


Fig. 3.4 Probetas sometidas a estudio

A continuación, la Fig. 3.5 muestra, de una manera gráfica, las mezclas sometidas a estudio:

Muestras	
<ul style="list-style-type: none"> • ASC-0,6%C-2%ASCc • ASC-0,6%C-2%CrAc • CrA-0,6%C-2%CrAc 	
<ul style="list-style-type: none"> • ASCc-0,6%C • CrAc-0,6%C 	
<ul style="list-style-type: none"> • ASCc • CrAc 	

Fig. 3.5 Mezclas estudiadas

3.4. CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS CONSOLIDADAS

Se procede, en este punto, a explicar el proceso de estudio que se realiza sobre las muestras sinterizadas y en verde para poder caracterizar sus propiedades físicas (densidad, porosidad, dureza y microdureza) y microestructura (SEM y LOM).

I. Caracterización mecánica: densidad y porosidad, dureza y microdureza

a) Densidad y porosidad

Para proceder a realizar los cálculos de densidad de las piezas en verde y sinterizadas se aplicará la norma estándar UNE-EN ISO 2738:2000 [26]. Las distintas cualidades físicas se evaluarán de tres maneras distintas: pesada y medida, picnómetro y Arquímedes. Si bien, para el estudio de los polvos, las medidas se realizan únicamente mediante el picnómetro.

La densidad obtenida por pesada y medida se podrá averiguar mediante la Ecuación 3.3.

$$\rho = \frac{m}{V} \quad \text{Ecuación 3.3}$$

donde m se corresponde con la masa de la muestra y V al volumen de la misma.

Otra forma de realizar la medida es mediante el uso del picnómetro (AccuPyc 1330 V3.03). Se introduce la muestra, las probetas o los polvos, en el útil de medida, el cual rellena con helio (recipiente de volumen normalizado), siendo capaz de obtener un valor de densidad de cada una de las muestras.

Para obtener la densidad medida por Arquímedes se hará uso de la ecuación 3.4.

$$\rho_{\text{Arquimedes}} = \frac{M_A}{\left(\frac{M_B - M_C}{\rho_{H_2O}}\right) - \left(\frac{M_B - M_A}{\rho_{\text{sellador}}}\right)} \quad \text{Ecuación 3.4}$$

Los valores de la Ecuación 3.2. son descritos mediante Fig. 3.6.

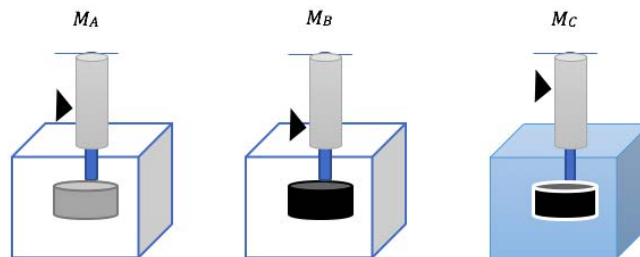


Fig. 3.6 Masas empleadas para medir densidad mediante Arquímedes

Donde:

- M_A : masa del material sin lacar
- M_B : masa del material lacado y seco
- M_C : masa del material sumergido en agua
- $\rho_{H_2O} = 1 \frac{g}{cm^3} = 1 \frac{kg}{m^3}$
- $\rho_{\text{sellante}} = 1,2 \frac{g}{cm^3} = 1,2 \frac{kg}{m^3}$

La densidad relativa ha sido analizada mediante la Ecuación 3.5.

$$\rho_{relativa}(\%) = \frac{\rho_{Arquimedes}}{\rho_{teórica}} \cdot 100 \quad \text{Ecuación 3.5}$$

La densidad teórica ha sido calculada con ayuda de la Ecuación 3.6. [28]

$$\rho_{teórica} = \frac{100}{\frac{p_{Fe}}{\rho_{Fe}} + \frac{p_{Cu}}{\rho_{Cu}} + \frac{p_{Si}}{\rho_{Si}} + \frac{p_{Cr}}{\rho_{Cr}} + \frac{p_{Ni}}{\rho_{Ni}} + \frac{p_{C_2}}{\rho_{C_2}}} \quad \text{Ecuación 3.6}$$

Una vez obtenido el valor de la densidad, el valor de la porosidad puede ser evaluado con el uso de las ecuaciones 3.7, 3.8, 3.9.

$$P_{total}(\%) = \left(1 - \frac{\rho_{Arquimedes}}{\rho_{teórica}}\right) \cdot 100 \quad \text{Ecuación 3.7.}$$

Para calcular la porosidad cerrada de las muestras se mide la densidad utilizando el picnómetro de helio. La densidad medida con el picnómetro resulta inferior a la calculada por Arquímedes porque el Helio es capaz de penetrar en la porosidad abierta y por tanto no la tiene en cuenta el cálculo del volumen.

$$P_{cerrada}(\%) = \left(1 - \frac{\rho_{picnómetro}}{\rho_{teórica}}\right) \cdot 100 \quad \text{Ecuación 3.8}$$

$$Porosidad_{abierta} = Porosidad_{Total} - Porosidad_{Cerrada} \quad \text{Ecuación 3.9}$$

b) Dureza aparente

El análisis de dureza tipo Vickers viene dado por la norma UNE-EN ISO 6507-1:2005. En este estudio, se someterán a las muestras sinterizadas, a una dureza Vickers HV10³.

Algunas de las definiciones de dureza son [29]:

1. Resistencia al rayado (dureza por rayado).
2. Resistencia a la indentación permanente bajo cargas estáticas o dinámicas (dureza por penetración).
3. Resistencia a la abrasión (dureza por desgaste).
4. Absorción de energía bajo cargas de impacto o dinámicas (dureza por rebote).

Independientemente de las definiciones enumeradas, en general, se entiende por dureza la propiedad que tienen los materiales de resistir la penetración de un indentador bajo carga. En este sentido definiremos dureza como *la resistencia de un material a la deformación plástica localizada*.

Para la dureza tipo Vickers se usa un durómetro una máquina calibrada para aplicar una carga compresiva predeterminada, con un penetrador piramidal de diamante de base cuadrada y ángulos entre caras de 136° apoyado sobre la superficie del material bajo prueba (Ver Fig. 3.7).

² Donde $P_i \equiv$ función del peso

³ la indentación se hace aplicando 10 kilopondios

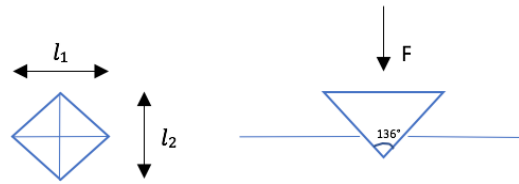


Fig. 3.7 Geometría del indentador tipo Vickers

Para conocer la dureza, después de retirar la carga, se miden las diagonales de la huella resultante. Después, el propio durómetro es capaz de dar el resultado de la dureza para el ensayo realizado.

c) *Microdureza Vickers*

Para poder medir la dureza del recubrimiento de las probetas, el ensayo de dureza Vickers HV10, no es el más adecuado, debido a que mediante dicho ensayo permite realizar medidas más generales o localizadas. Conceptualmente se deben distinguir, por tanto, el ensayo de dureza de un material y el ensayo de dureza del recubrimiento, ya que ambos materiales tendrán durezas distintas siendo necesario usar un equipo de medida distinto, el microdurómetro. Dicho aparato produce una huella más pequeña en la probeta porque la carga que actúa es mucho menor.

La norma UNE-EN ISO 14577-1:2016 establece que para ensayar la dureza del recubrimiento, la profundidad de la penetración no debe superar el 10% del espesor del recubrimiento para evitar la influencia de la dureza del sustrato. Además, con este tipo de medida más local se consigue estimar la dureza del microconstituyente de la microestructura. En el caso particular de los materiales sinterizados, se consigue sustraer el efecto de la porosidad en el resultado final. Por eso, normalmente los valores suelen ser mayores que cuando se utiliza una escala HV10.

II. Caracterización metalográfica

El análisis de la superficie y de la microestructura se ha realizado mediante *Light Optical Microscopy* (Microscopio óptico de luz-LOM) y *Scanning Electron Microscopy* (Microscopía Electrónica de Barrido-SEM):

a) *LOM*

Las muestras se preparan mediante el procedimiento metalográfico convencional, mediante desbaste y pulido con alúmina $0,3 \mu m$, y atacando las probetas con una solución de Nital 1% para revelar la estructura del acero empleando un microscopio óptico con cámara de alta resolución acoplada Olympus GX71.

Con la composición química siguiente, la mezcla del Nital 1% se consigue con, 99mL de etanol por 1 mL de ácido nítrico (HNO_3). Aplicando esta técnica se consigue revelar la microestructura de la muestra. Revelando así los microconstituyentes presentes, en este caso ferrita y perlita [30].

b) SEM

Este microscopio se caracteriza por la capacidad de resolución. Utiliza como fuente de luz una emisión lineal de electrones en el vacío. Los electrones, como toda carga eléctrica en movimiento, están acelerados. Producen una radiación electromagnética cuya longitud de onda es proporcionalmente inversa de la velocidad, resultando varios órdenes de magnitud inferior a la luz visible. Al alcanzar el haz la superficie de la muestra, se generan principalmente:

- Electrones retrodispersados: dependen del número atómico, de tal manera, que el contraste debido a la distinta composición se pueda obtener.
- Electrones secundarios: permiten obtener la topografía de la muestra.

El equipo usado es un Microscopio Electrónico de Barrido Phillips XL-30 con un sensor Phillips EDAX-DX4.

En el SEM, que se utiliza para caracterizar la morfología y composición de las microestructuras, se ven, por un lado, los polvos embutidos, desbastados y pulidos. Por otro lado, se observa el polvo simplemente depositado, es decir, los polvos base Fe con recubrimiento de la aleación maestra.

4. RESULTADOS

Los resultados pretenden enfatizar el rol tan importante que tienen las interacciones que se forman entre los polvos base y la aleación maestra. Se pueden dividir en dos grandes bloques. Por un lado, la caracterización del polvo, analizando las características que adquiere el acero con la introducción de la aleación maestra con contenidos bajos de elementos de aleación mediante un estudio térmico y físico. Por otro lado, evaluar cómo afecta en los resultados, sinterizar con una fase líquida y cómo varían las microestructuras, densidades y propiedades mecánicas según la muestra.

4.1. CARACTERIZACIÓN DEL POLVO DE PARTIDA

Las imágenes obtenidas mediante microscopía SEM de las partículas de polvo recubiertas por la aleación maestra se muestran en las Fig. 4.1 y Fig. 4.2 :

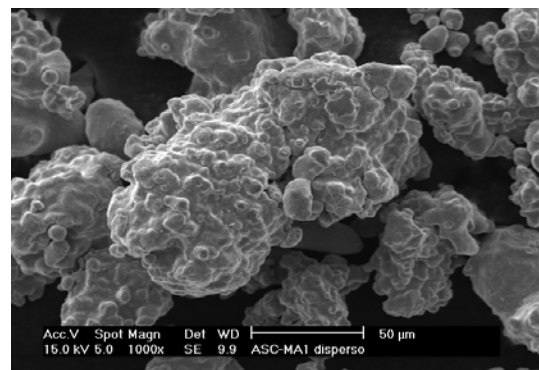
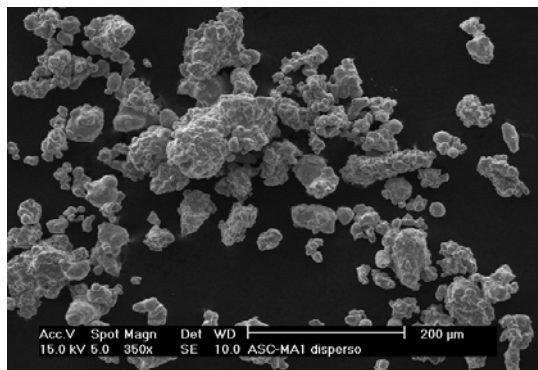


Fig. 4.1 Polvo ASCc

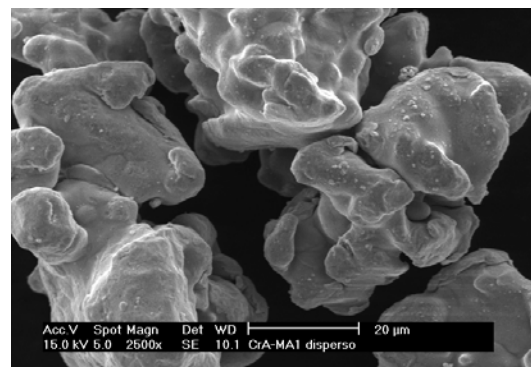
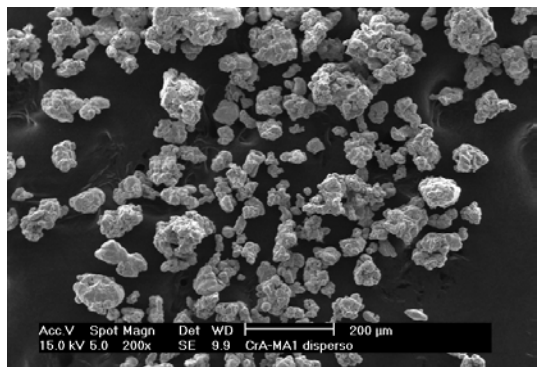


Fig. 4.2 Polvo CrAc

De las partículas de polvo anteriormente mostradas se caracterizan por tener superficies y forma irregulares, distinguiéndose varios tamaños de partícula.

Con los materiales mostrados en la Tabla 3.1, los polvos de partida se caracterizan mediante los siguientes procesos. Se comienza averiguando las densidades de los polvos ASCc y CrAc para que, posteriormente, se realice un cálculo de porcentaje en peso de recubrimiento que aporta la aleación maestra a los polvos. Este cálculo es posible relacionando las densidades de los polvos base Fe, ASC y CrA, con la del ASCc y el CrAc. Con el análisis que se lleva a cabo en el

programa ImageJ, también es posible saber qué cantidad de porcentaje en peso corresponde a la aleación maestra. Además, se comparan las distintas velocidades de flujo; con un análisis térmico, se miden los resultados que aporta el DTA y con el Mastersizer se calcula la distribución de tamaño de partícula.

I. Densidad de los polvos y estimación del recubrimiento

La densidad de los polvos base Fe como los recubiertos por la aleación maestra se pueden ver en la siguiente imagen (Ver Fig. 4.3):

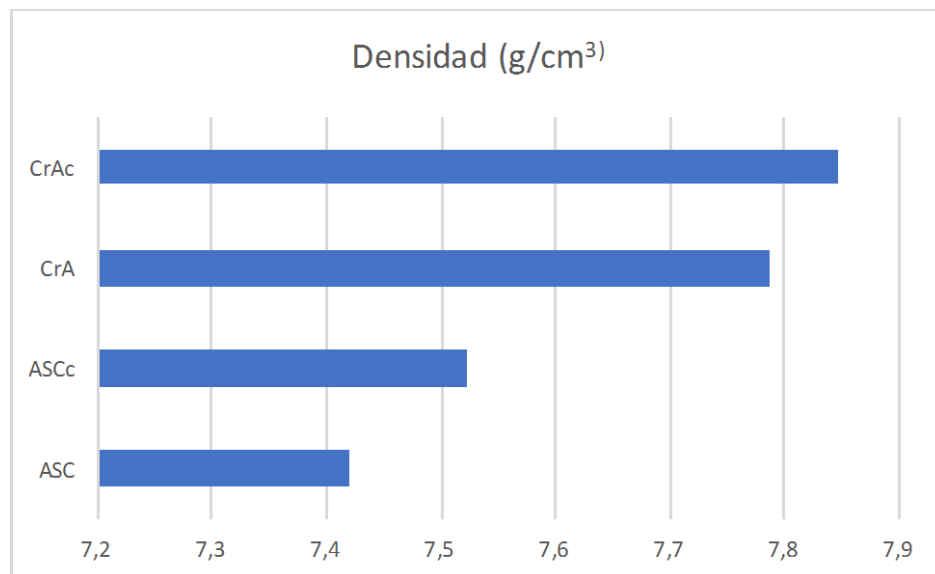


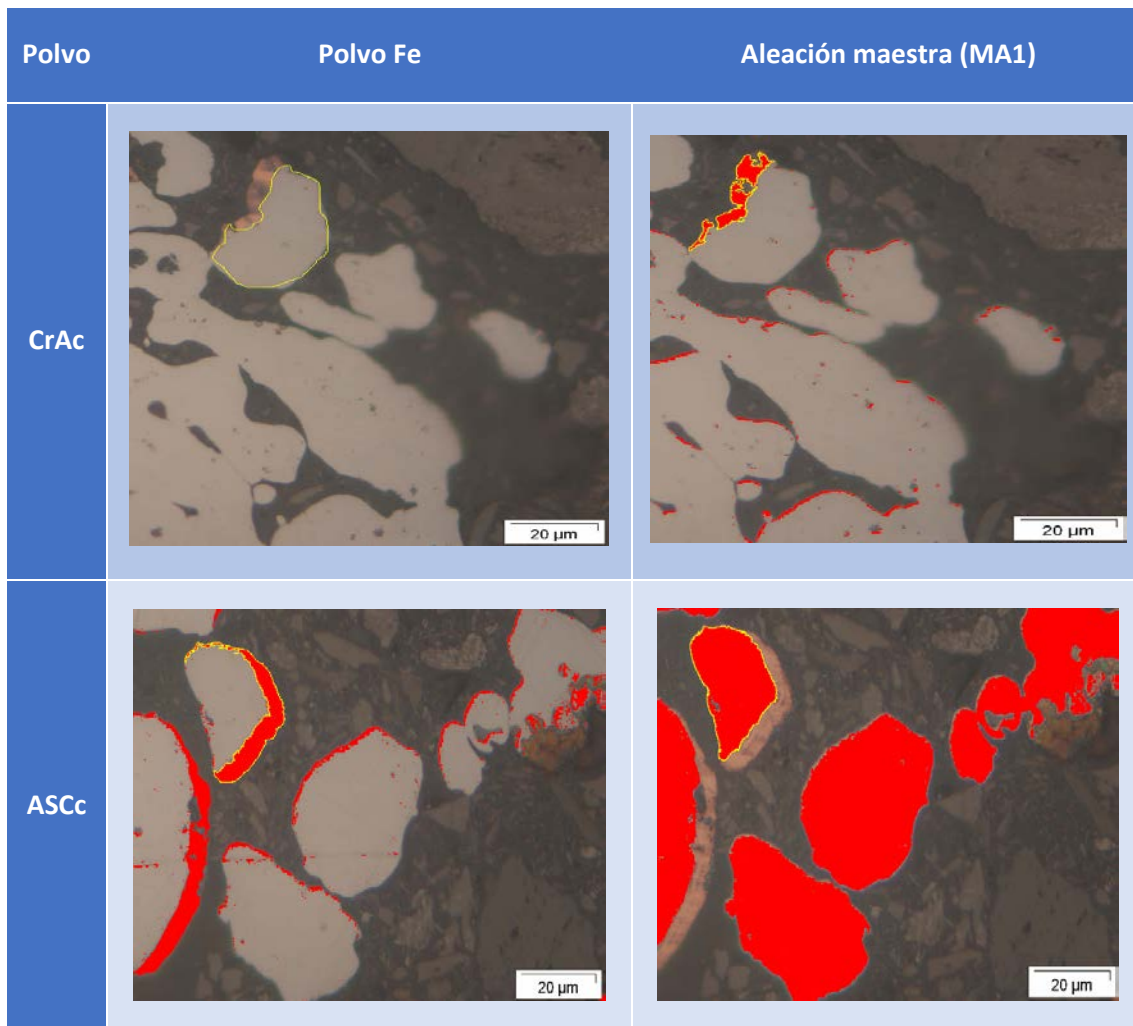
Fig. 4.3 Densidades de los polvos

Como se puede observar en la imagen anterior, existe una clara diferencia entre el polvo recubierto y el de partida. Además, se puede notar el efecto de la incorporación de los elementos de aleación si se comparan ASC y CrA. Los resultados varían lo suficiente como para poder determinar la cantidad de recubrimiento entre los polvos recubiertos por la aleación maestra de aquellos que no lo están. Si el aumento de la densidad debido al recubrimiento, ayuda o no a la densificación, depende del éxito de la sinterización.

De la anterior imagen, Fig. 4.3, es posible conocer la cantidad de recubrimiento que tiene cada polvo y definir cuánto porcentaje con respecto al polvo base tiene de MA1. Este valor se puede resolver haciendo uso de la Ecuación 3.1.

El programa ImageJ permite calcular áreas determinadas de una imagen. Las capturas de las imágenes que se utilizan en el ImageJ, se obtienen del LOM. El LOM es capaz de generar una fotografía de la microestructura con la escala, factor clave para poder calcular el área de MA1 que recubre al polvo base. Como ejemplo de cómo se realiza el cálculo, la Tabla 4.1 sirve de apoyo:

Tabla 4.1 Cálculo de recubrimiento ImageJ



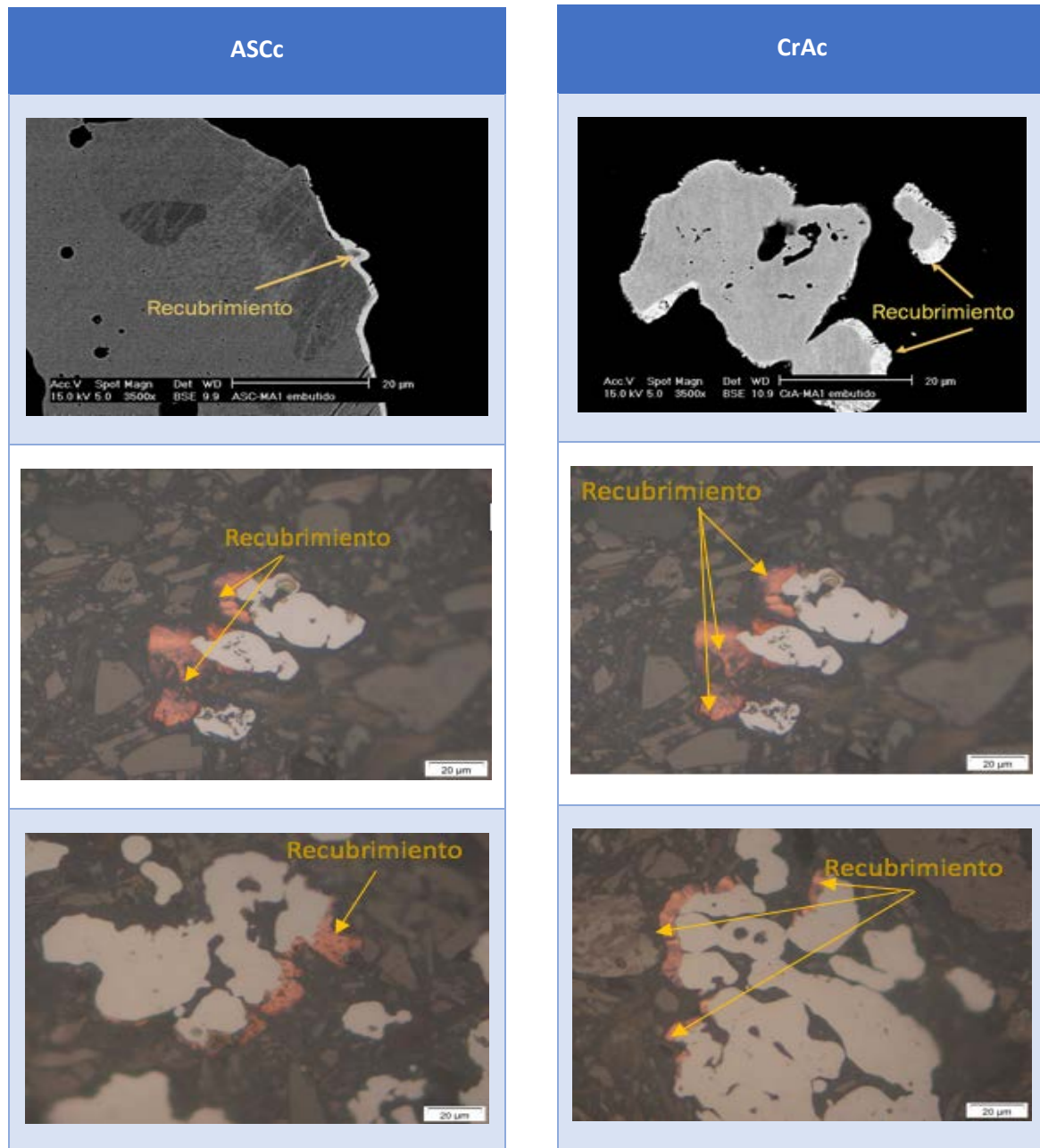
Se debe mencionar que el cálculo mediante ImageJ es, sin duda, menos preciso. ImageJ es un programa que consiste en seleccionar las áreas manualmente (Ecuación 3.2), lo que conlleva a que se cometan errores a la hora de realizar el cálculo. Además, hay que añadir que, dependiendo de la manera en la que se haya desbastado y pulido, el área transversal de la cual se obtienen los datos, es distinta. Esto conlleva a que el resultado sea distinto, incluso en los recubrimientos de cada grano de polvo.

En la siguiente tabla (Ver Tabla 4.2) se pueden ver los valores de recubrimiento obtenidos y en la Tabla 4.3 los recubrimientos de los polvos base Fe recubiertos por la aleación maestra:

Tabla 4.2 Porcentaje de recubrimiento de los polvos debido a la MA1

Material	Recubrimiento (%)	LOM (%)
CrAc con respecto CrA	0,7	3,9
ASCc con respecto ASC	1,4	4,4

Tabla 4.3 Recubrimiento MA1 en ASCc y CrAc



II. Velocidad de flujo (flujómetro de Hall)

La velocidad de flujo es uno de los valores determinantes de los polvos para su posterior consolidación. El valor obtenido de los polvos recubiertos de la aleación maestra debe mantener un valor similar a aquel de los polvos base Fe, para confirmar que la compresibilidad es similar. El valor de la densidad después de la sinterización, se ve afectado también por la compresibilidad del polvo y la velocidad de flujo.

En la Fig. 4.4, se muestran el valor de los resultados de la velocidad de flujo medidos en un flujómetro de Hall:

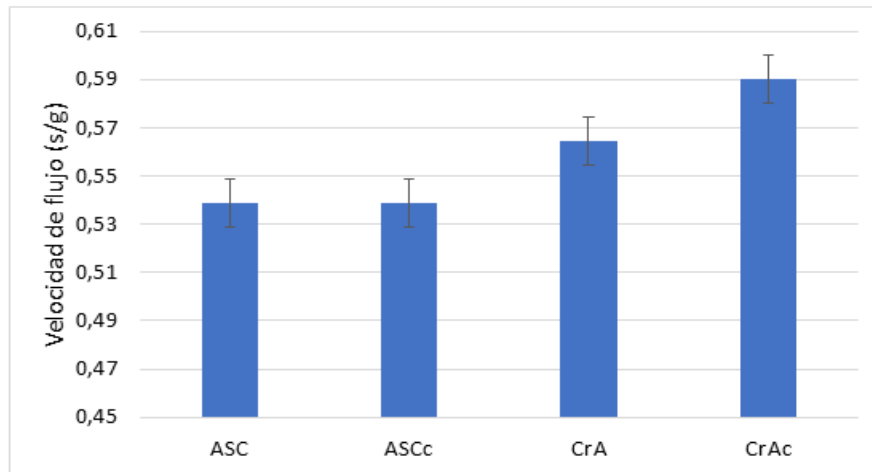


Fig. 4.4 Velocidad de flujo

La razón por la que los polvos son, más o menos rápidos, es debido a que las pequeñas partículas llenan los espacios que quedan entre las partículas grandes. Por ello, si las partículas de un polvo son más grandes que de otro, la velocidad de flujo aumenta (existe un empaquetamiento intersticial) [31].

En la Fig. 4.4 se observa como el valor de la velocidad de flujo es similar en los polvos CrA y CrAc, llegando incluso a ser prácticamente iguales en el caso del polvo ASC y ASCc. Por lo tanto, queda confirmado que la comprensibilidad no varía en exceso, siendo un punto positivo a favor de la adición de aleación maestra recubriendo a los polvos base.

III. Distribución del tamaño de partícula

Se recuerda que la aleación maestra se adhiere al metal Fe mediante el proceso de “sputtering”, donde la MA1 recubre al polvo base gracias a un campo eléctrico. Las distribuciones granulométricas se diferencian en función de su d_{90} , d_{50} y d_{10} . En la Tabla 4.4, se observan los valores de los diámetros y más visualmente en la Fig. 4.5:

Tabla 4.4 Porcentaje de recubrimiento de los polvos debido a MA1

Tamaño (μm)	ASC	ASCc	CrA	CrAc
d_{90}	128,1	121,9	182,1	142,3
d_{50}	82,2	59,7	84,5	72,1
d_{10}	33,7	27,5	40,4	35,6

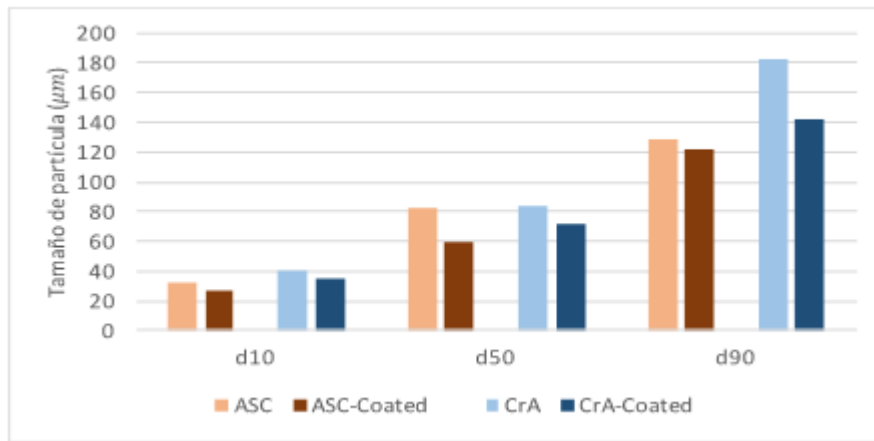


Fig. 4.5 Comparativa diámetros del tamaño de partícula

Se puede observar de la tabla anterior (Ver Tabla 4.4) que los valores de los diámetros del tamaño de partícula de los polvos ASC frente al ASCc y el polvo CrA frente al CrAc son distintos. Sin embargo, se observa que la diferencia no es demasiado significativa entre los polvos con aleación maestra con respecto a los polvos base. Por ello, la forma en la que afecta a los procesos posteriores de mezclado, compresión o sinterización, lo harán de una forma parecida al polvo base.

Para poder verlo de una forma más visual lo anteriormente explicado y comprender como los valores de los tamaños de partícula son prácticamente iguales se recurre a la Fig. 4.6.

En la Fig. 4.6, se observa como los tamaños de partícula del CrAc es equiparable al de CrA. Sin embargo, existe una diferencia en la distribución del tamaño de partícula del ASCc con respecto al ASC, ya que ésta primera es un poco más ancha que la segunda. Esto es así debido a que, los tamaños de partícula en el ASCc son más amplios, ya que abarcan un rango mayor de tamaño de partículas que el ASC.

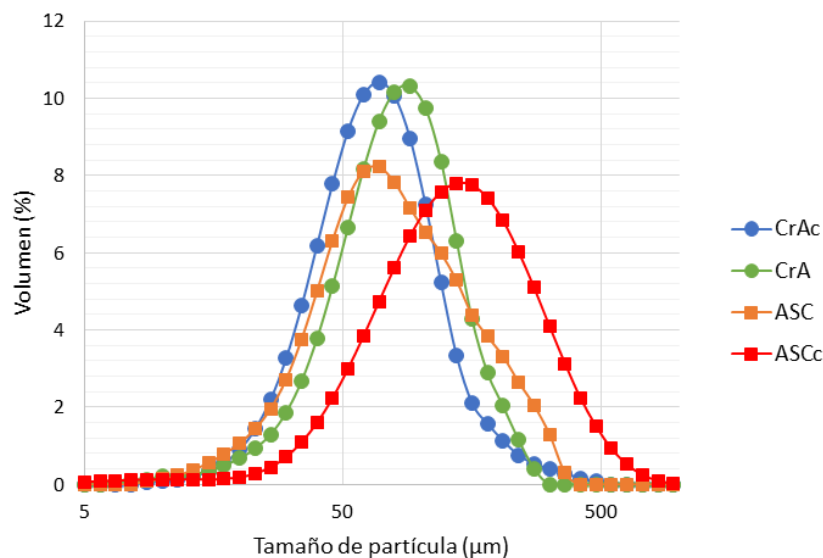


Fig. 4.6 Distribución del tamaño de partícula

IV. Microscopia

En la Fig. 4.7, se muestra las imágenes obtenidas en el microscopio óptico de barrido de los ASCc y CrAc:

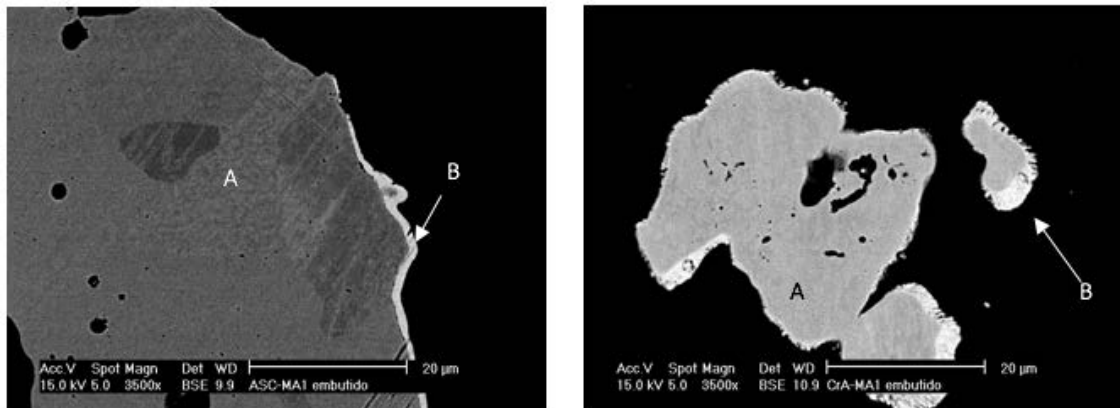


Fig. 4.7 Fases presentes en las muestras de los polvos ASCc y CrAc embutidos

Gracias al análisis por EDS, se puede obtener la composición de cada una de las fases presentes en los polvos CrAc y ASCc. Dichas fases se aprecian debido a los distintos contrastes en las imágenes.

En ambas imágenes (Ver Fig. 4.7), se realizan los análisis por EDS en dos fases distintas. Y en ambos coincide que la fase A corresponde al sustrato base Fe, que se caracteriza por tener una gran cantidad de Fe y la fase B, que se corresponde al recubrimiento de la aleación maestra MA1, formadora de fase líquida y con parte mayoritaria de Cu es su composición, como muestra la Tabla 4.5:

Tabla 4.5 Composición de cada fase observada por EDS

Polvo	Fase	Composición (% en peso)				
		Fe	Cu	Cr	Ni	Si
ASCc	A	96,5	1,7	-	1,5	0,3
	B	5,5	91	-	1,7	1,8
CrAc	A	95,9	1,5	1,6	0,7	0,3
	B	2,8	93,3	0,5	2	1,4

V. Comportamiento térmico

Para realizar el cálculo de las temperaturas de *fusión* y *solidificación* de la MA1 en los polvos ASCc y CrAc, además de otros cambios térmicos de interés, como las temperaturas de transición de cambio de fase ($\alpha \leftrightarrow \gamma$), se realiza el análisis térmico diferencial (DTA) y termogavimetría (TG).

En la Fig. 4.8, se muestra la curva de calentamiento para ambos polvos base Fe con recubrimiento de la aleación maestra MA1:

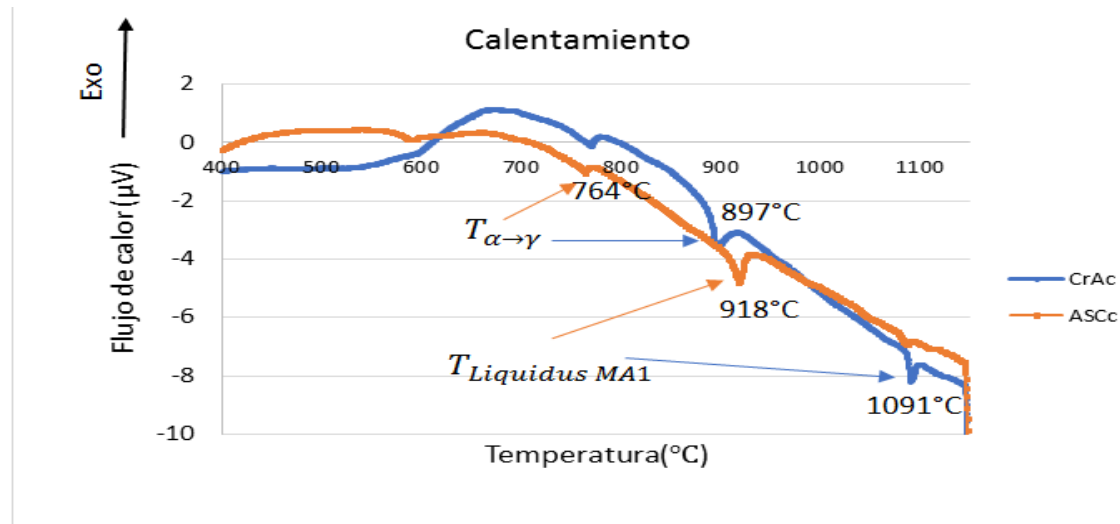


Fig. 4.8 Curva DTA del calentamiento de los polvos ASCc y CrAc

Como se puede ver en la gráfica anterior (Ver Fig. 4.6), se evidencia el efecto del polvo base en la temperatura de fusión del recubrimiento que han sido medidas en ambos casos. Para el ASCc la temperatura de fusión del recubrimiento es de 918°C y para el CrAc de 1091°C.

Esta diferencia en las temperaturas de fusión viene dada debido a que, a pesar tener la misma composición de recubrimiento, el Cr o el Fe han podido migrar de distinta manera, causando una distinta difusión y por ello, la composición del recubrimiento se modifica y alcanza diferentes temperaturas de fusión.

Además, los otros puntos destacados, representan los cambios que marcan la temperatura de transición de cambio de ferrita (α) a austenita (γ). En el caso del ASCc dicho cambio aparece a 764°C y, por el contrario, en el CrAc, la temperatura de transición es de 897°C. Estas diferencias son propias de la presencia de elementos alfégenos (Cr), que estabilizan la ferrita.

Debido a que se tienen, en el polvo ASCc, elementos de aleación gámmagenos (Ni, Cu), estabilizan la austenita provocando que la temperatura de transición no ocurra a $\sim 900^\circ\text{C}$, sino que ocurra a una temperatura menor. Es decir, se adelanta la transformación, de BCC⁴ a FCC⁵.

En el caso del CrAc, tiene elementos de aleación alfégenos en el propio polvo base (Cr, Si) y gammágenos (Ni, Cu) en el recubrimiento. Debido a que el Cr está prealeado con el Fe desde el

⁴ "BCC": Body Centered Cubic

⁵ "FCC": Face Centered Cubic

inicio y está presente en mayor cantidad, el carácter de este elemento marca el aumento de la temperatura de transición. Por ello, el incremento de temperaturas con respecto al ASCc.

La curva del enfriamiento se muestra en la siguiente gráfica (Ver Fig. 4.9):

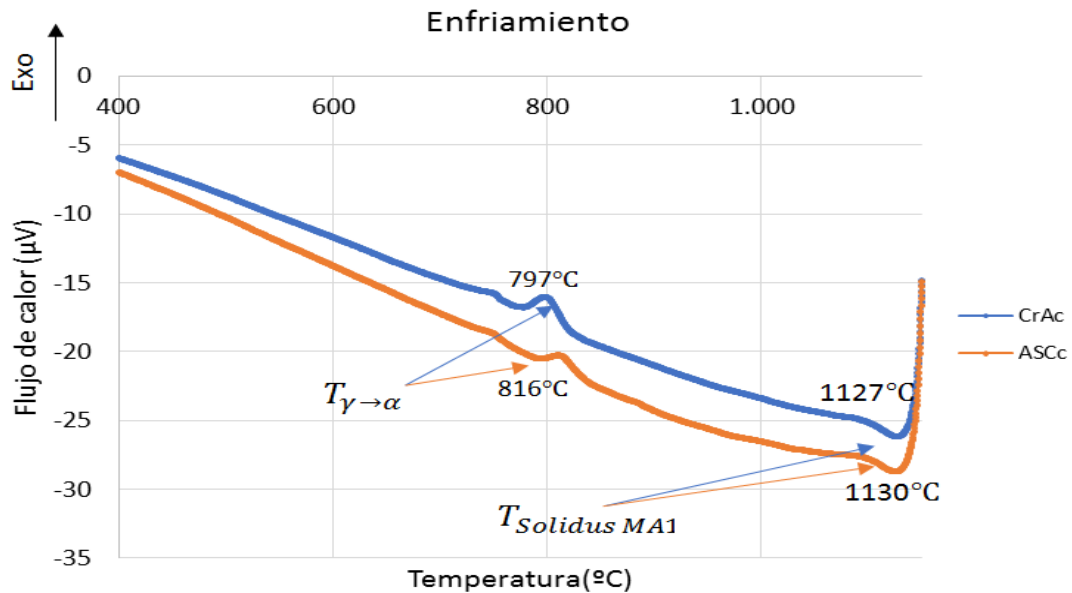


Fig. 4.9 Curva DTA del enfriamiento de los polvos ASCc y CrAc

En el caso del enfriamiento, ambas curvas son muy parecidas. Las temperaturas de solidificación y de transición de austenita a ferrita se realizan prácticamente a las mismas temperaturas. Si bien es cierto es que debido a los elementos alfégenos y gammágenos que posee el CrAc, provoca que pase de austenita a ferrita a menor temperatura.

También, se observa gracias al análisis de termogavimetría (Ver Fig. 4.10), que ambos polvos, en global, no producen ni ganancia ni pérdida de masa.

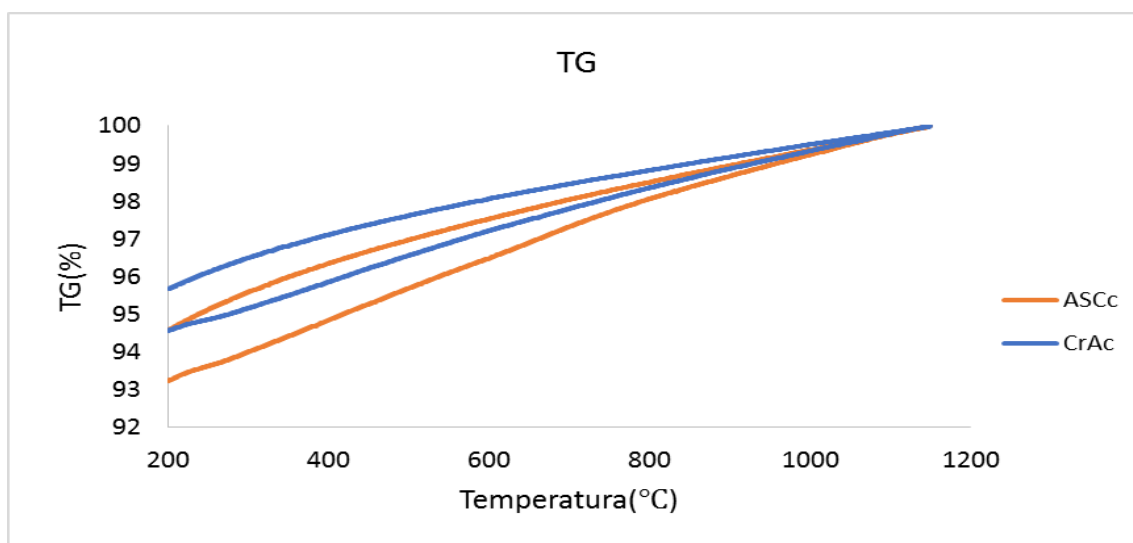


Fig. 4.10 Curva TG de los polvos CrAc y ASCc

4.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES CONSOLIDADOS

Una vez se han estudiado los polvos por separado, se preparan muestras por el proceso pulvimetalúrgico tradicional: mezcla, compactación y sinterización; para poder calcular las densidades y con ello, la cantidad de porosidad abierta que se obtiene antes y después de la sinterización, analizar la microestructura mediante LOM y SEM, para terminar con una evaluación de la dureza y de la microdureza de las probetas.

I. Densificación de los materiales sinterizados: Densidad y porosidad

El cálculo de la densidad y porosidad tienen una gran importancia en el momento de evaluar las propiedades mecánicas de los elementos sometidos a estudio.

a) Densidad

Dentro del cálculo de la densidad de los materiales, ésta ha sido calculada mediante Arquímedes, picnómetro y, por último, con la técnica de pesada y medida. Aplicando distintos métodos de cálculo, se consigue extraer una idea sobre qué tipo de cálculo es mejor y por qué motivos.

El principal problema que presenta el cálculo de la densidad mediante Arquímedes es la complicidad que se presenta a la hora de cerrar toda la porosidad abierta en la probeta con el uso del sellante, tanto en las probetas en verde como en las sinterizadas.

EL problema de usar el picnómetro es que el helio es capaz de penetrar en la porosidad abierta y a la hora del cálculo del volumen, no la tiene en cuenta.

Y el error que origina la técnica de pesada y medida se origina por los errores de los instrumentos de medida, además de no ser prismas completamente perfectos, por lo que a la hora de aplicar las ecuaciones de volumen para un prisma cilíndrico, no se podrá ajustar al completo a la fórmula.

En las siguientes figuras (Ver Fig. 4.11 y Fig. 4.12) se comparan las densidades de las muestras tanto en verde como sinterizadas y en la Tabla 4.6 se muestran los valores de cada una de las densidades:

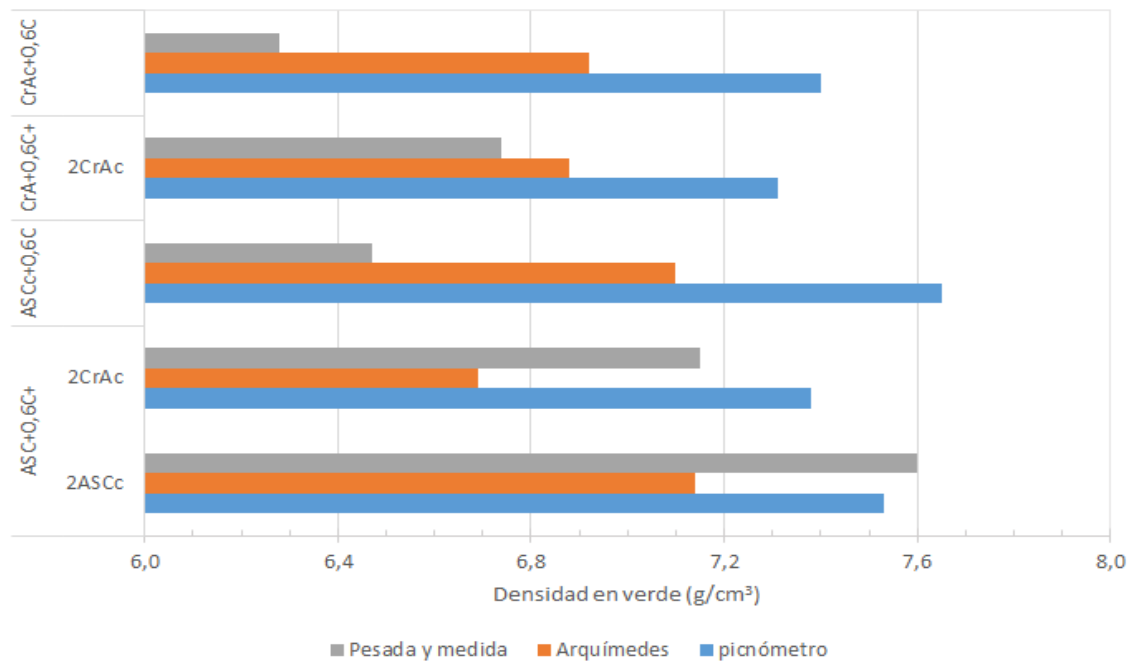


Fig. 4.11 Densidad en verde

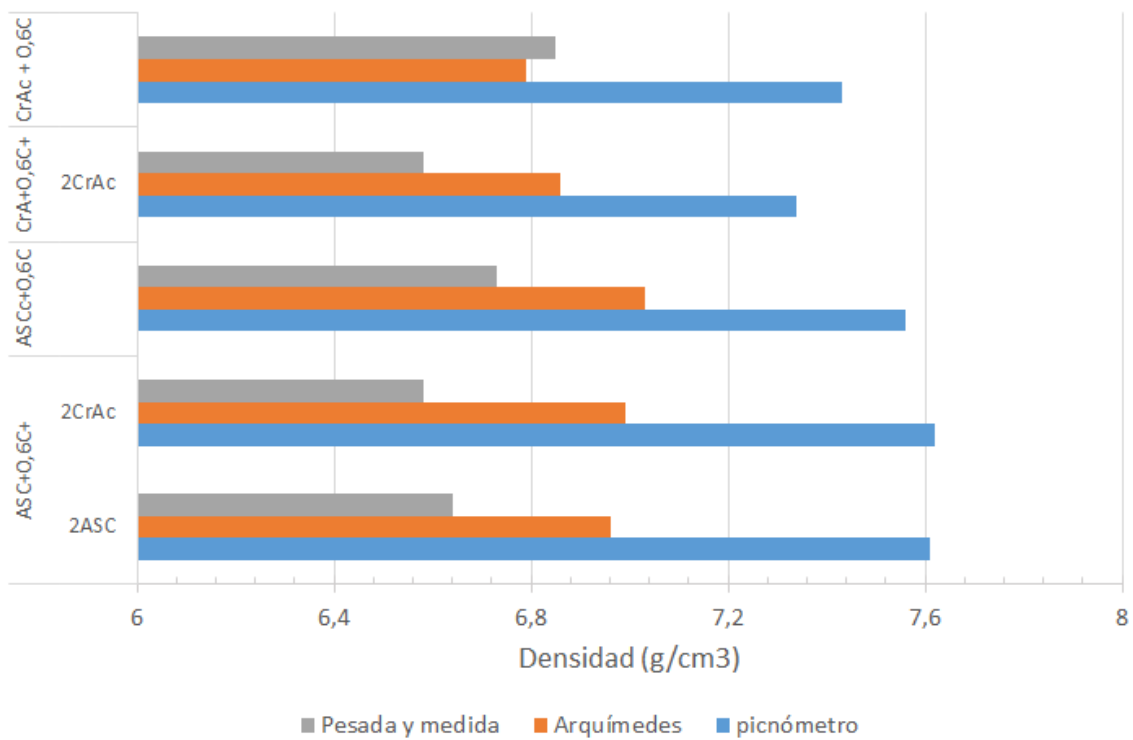


Fig. 4.12 Densidad sinterizada

Tabla 4.6 Valores numéricos de densidad

		Densidad en verde ($\frac{g}{cm^3}$)			Densidad sinterizada ($\frac{g}{cm^3}$)		
Muestra		Picnómetro	Arquímedes	Pesada y medida	Picnómetro	Arquímedes	Pesada y medida
ASC+0,6C	+2ASC _c	7,5	7,1	7,6	7,6	6,9	6,6
	+2CrA _c	7,3	6,7	7,1	7,6	6,9	6,5
ASCc+0,6C		7,6	7,1	6,4	7,5	7,0	6,7
CrA+0,6C	+2CrA _c	7,3	6,8	6,7	7,3	6,8	6,5
CrAc+0,6C		7,4	6,9	6,2	7,4	6,7	6,8

De los resultados se extrae que los valores de la densidad sinterizada son algo menores que los de la densidad en verde. La causa de que los efectos de densificación durante la sinterización no hayan sido tan notables, puede haber sido a que los granos no eran demasiado finos. Al ser más finos, la fase líquida podría haberse distribuido mejor alrededor de los polvos base Fe, haciendo que el problema de porosidad secundaria sea menor.

De la Tabla 4.6 se observa que los resultados de la densidad muestran que con polvo base CrA, la densidad que se obtiene es ligeramente menor que la densidad obtenida cuando el polvo base utilizado es ASC.

Por otro lado, evaluando los valores de la Fig. 4.11, se observa que la densidad en verde de las muestras que tienen aleación maestra recubriendo un porcentaje de polvos base Fe, con aquellas que únicamente poseen polvo base Fe, poseen un valor parecido de densidad en verde y, por lo tanto, de compresibilidad. Resultado que confirma que los valores obtenidos de la Fig. 4.4, donde se mostraban los valores de la velocidad de flujo, son consecuentes, ya que

ese caso, la adición de la aleación maestra tampoco afectaba a la velocidad de flujo de los polvos.

Cuando los elementos únicamente llevan el polvo de acero recubierto por la MA1, después de la sinterización, se ve como se aumenta ligeramente la densidad, debido a que los elementos de aleación mejoran la compresibilidad únicamente de los polvos ASCc y CrAc, hecho que con las muestras de polvo base de acero no pueden hacer.

b) Porosidad

El estudio de la porosidad también posee una gran importancia en las propiedades físicas que la pieza pueda obtener. Más concretamente, el porcentaje de porosidad abierta, debido a que provoca en gran medida, cómo la atmósfera de sinterización va a ser capaz de penetrar y reducir los óxidos durante el ciclo de sinterización.

La porosidad abierta ha sido obtenida mediante el cálculo de las densidades de Arquímedes y del picnómetro.

En las Fig. 4.13 y Fig. 4.14, se muestran el porcentaje de porosidad abierta de las muestras en verde y sinterizadas. Y en la tabla posterior (Ver Tabla 4.7), se aporta el valor numérico de cada una de las porosidades totales, abiertas y cerradas de las probetas en verde y sinterizadas:

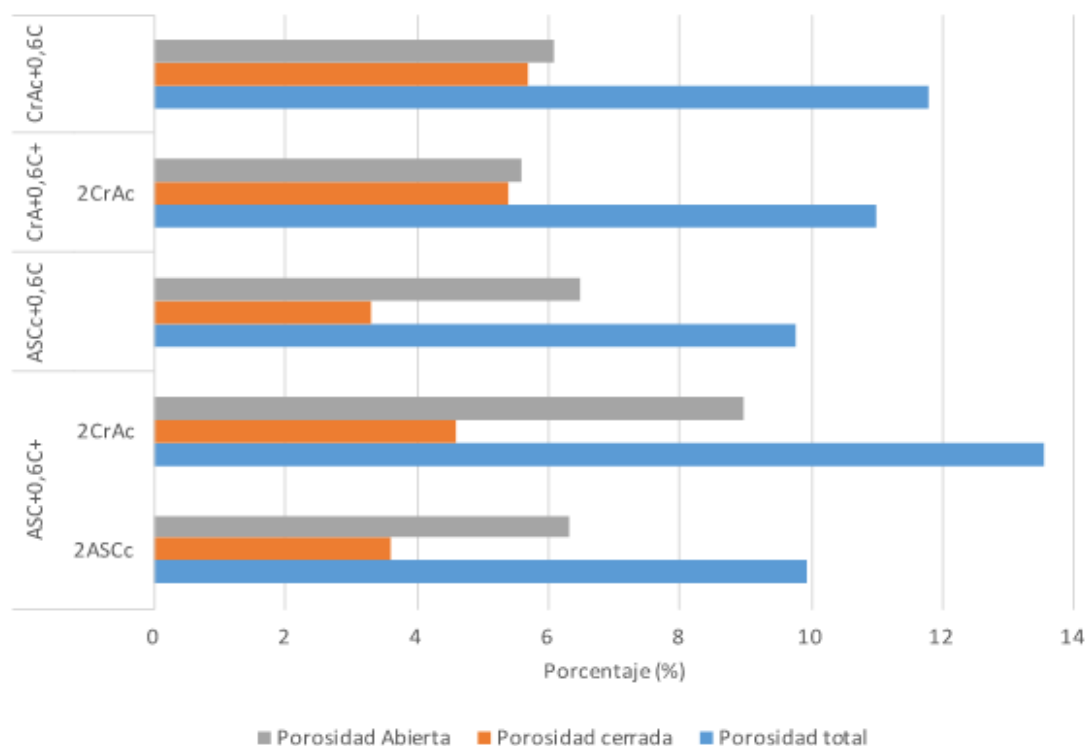


Fig. 4.13 Porosidad en probetas en verde

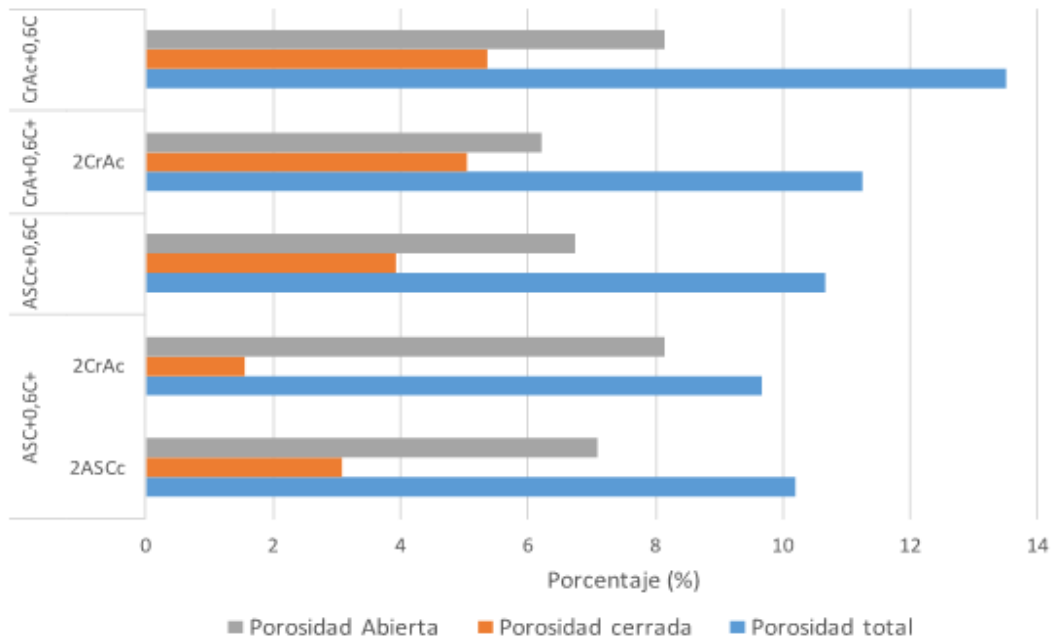


Fig. 4.14 Porosidad en probetas sinterizadas

Tabla 4.7 Valores numéricos de la porosidad

		Porosidad en verde			Porosidad sinterizada		
Muestra		Total	Cerrada	Abierta	Total	Cerrada	Abierta
ASC+0,6C	+2ASC _c	9,9	3,6	6,3	10,1	3,0	7,1
	+2CrAc _c	13,5	4,6	8,9	9,6	1,5	8,1
ASCc+0,6C		9,7	3,3	6,4	10,6	3,9	6,7
CrA+0,6C	+2CrAc _c	11	5,4	5,6	11,2	5,0	6,2
CrAc+0,6C		11,8	5,7	6,1	13,5	5,35	8,1

Se observa como las porosidades obtenidas cuando el polvo base es CrA, las muestras poseen un porcentaje de porosidad cerrada bastante mayor que cuando el polvo base es ASC. Sin embargo, esto contrarresta el alto nivel de porosidad total que se consigue con la utilización de los polvos CrA (Ver Tabla 4.7).

Como se ha visto, los valores de las densidades sinterizadas son levemente menores con respecto a las densidades en verde. Si bien es cierto, es que aquellos materiales FeMA1-0,6C poseen una porosidad abierta superior a las probetas Fe-0,6C-2FeMA1. Esto significa que la fase líquida cierra mejor los caminos interconectados que formaban los poros cuando tiene una composición del 2%, mezclado con el polvo base de acero, que si únicamente es mezclado con el carbono.

II. Análisis microestructural (LOM y SEM)

Para empezar, los análisis de las probetas sobre LOM y SEM se realizan en las tres primeras probetas de la Fig. 3.5, todas ellas sinterizadas, para un posterior desglose sobre el efecto de incorporar una aleación maestra formadora de fase líquida recubriendo los polvos base Fe

En las siguientes figuras (Ver Tabla 4.8, Tabla 4.9 y Tabla 4.10) se puede ver las distintas muestras observadas en el microscopio óptico de luz y en el microscopio electrónico de barrido.

Además, un análisis EDS se ha realizado en determinadas fases de interés de la microestructura de las muestras de la Fig. 3.5 previamente mencionadas (Ver Tabla 4.11).

Tabla 4.8 Microestructura de las muestras de polvo base ASC

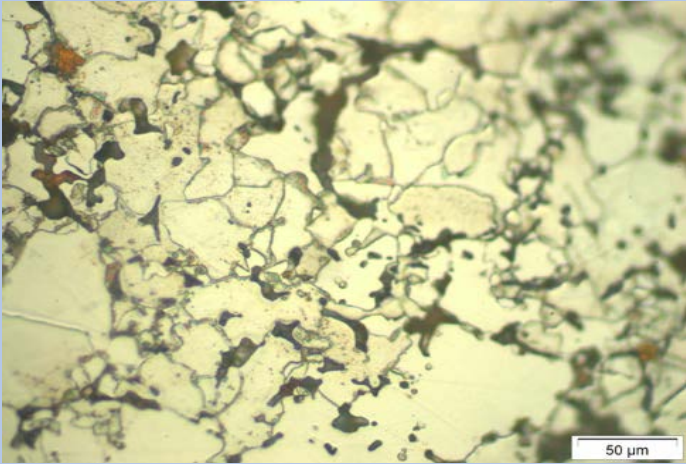
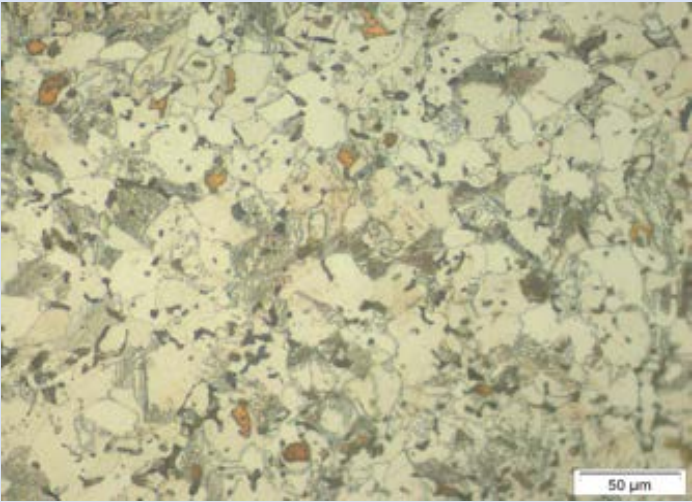
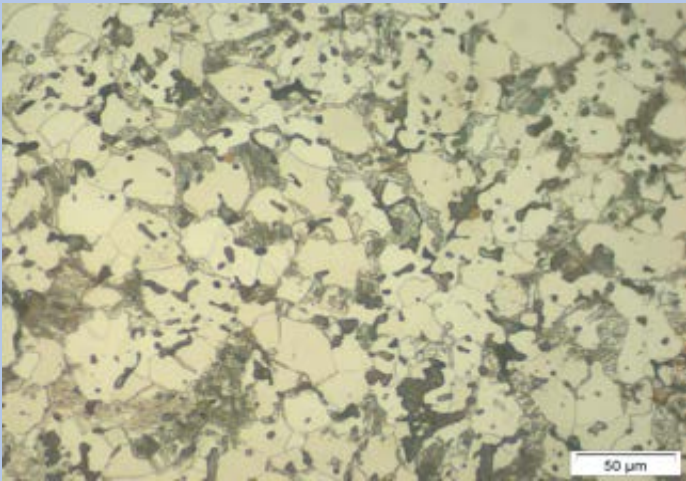
Muestras	
ASCc	
ASC+0,6C+2ASCc	
ASC+0,6C+2CrAc	

Tabla 4.9 Microestructura de las muestras de polvos base CrA

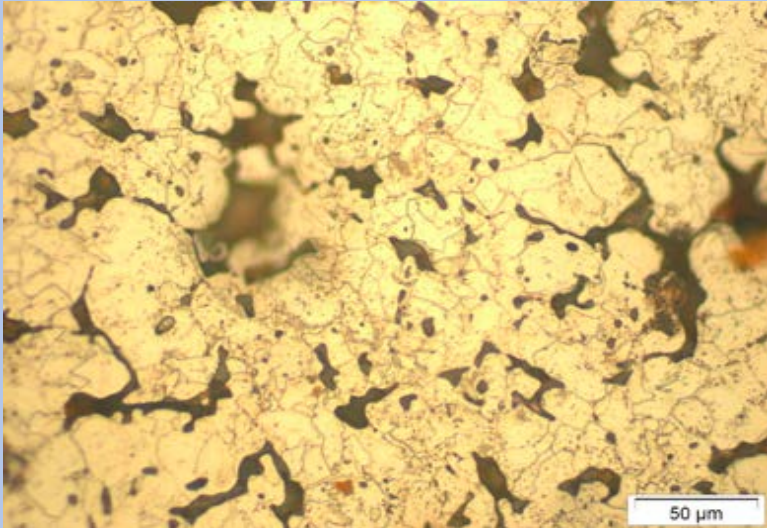
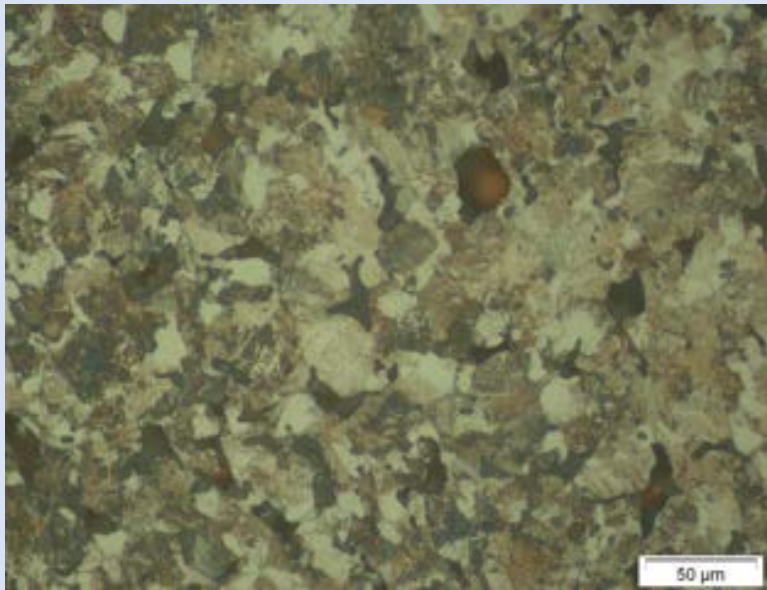
Muestra	
CrAc	
CrA+0,6C+2CrAc	

Tabla 4.10 Microestructuras observadas en el SEM de las muestras sinterizadas

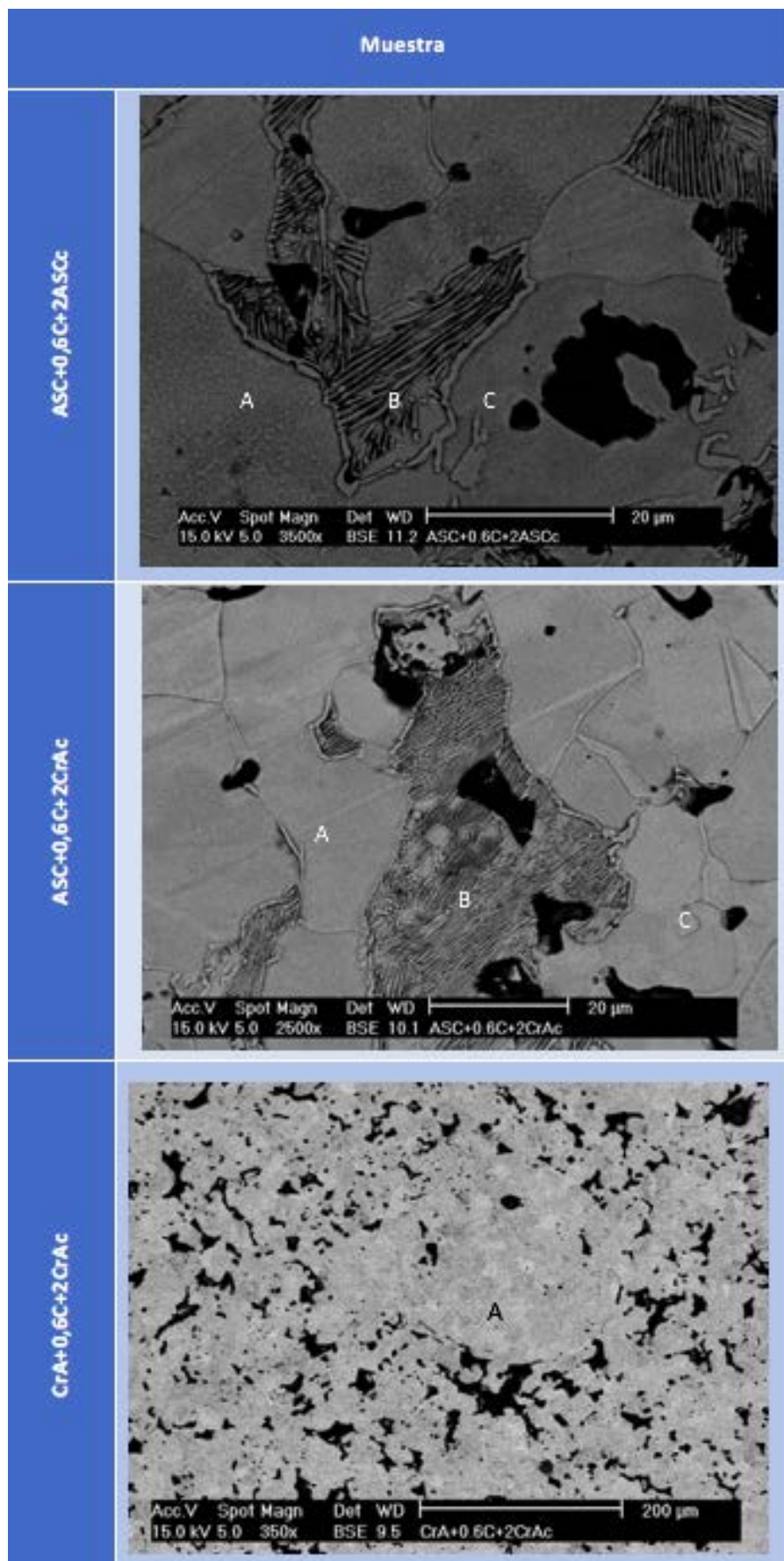


Tabla 4.11 Análisis por EDS

Muestra	Fase	Composición (% en peso)					
		Fe	Cu	C	Cr	Ni	Si
ASC+0,6C+ASCc	A (Ferrita)	92,8	1,5	3,9	-	1,2	0,6
	B (Perlita)	88,6	1,6	8,3	-	1,1	0,4
	C (Ferrita)	93,5	1,4	3,7	-	0,9	0,5
ASC+0,6C+CrAc	A (Ferrita)	92,3	1,1	4,7	0,7	0,7	0,5
	B (Perlita)	90	1,1	6,7	1,2	0,5	0,5
	C (Ferrita)	92,8	1	4	0,5	1,2	0,5
CrA+0,6C+CrAc	A (Ferrita)	91,7	1,4	3,7	2,2	0,7	0,3

En este caso, con los polvos base Fe utilizados y la templabilidad de las aleaciones formadas, la microestructura ferrita-perlita ha sido predominante, siendo analizados varios puntos concretos de cada una de estas microestructuras en la Tabla 4.10. En la tabla anterior (Ver Tabla 4.11), se aprecia que el contenido en las fases A y C de los polvos sinterizados, es decir, aquellas zonas en las cuales la microestructura presente es la ferrita, los contenidos de Fe son mayores. Este porcentaje menor de Fe en las fases B, se transforma en mayores porcentajes de carbono, ya que se trata de zonas perlíticas.

Dos de los principales requisitos para una buena sinterización es que la fase líquida fuese transitoria y que toda ella haya difundido sobre el polvo base, sin haber quedado zonas de líquido solidificado como se puede comprobar en las microestructuras examinadas en las tablas anteriores (Ver Tabla 4.8, Tabla 4.9 y Tabla 4.10). De los resultados se extrae que, la incorporación de polvos base Fe y prealeado FeCr recubiertos de una aleación maestra formadora de fase líquida en porcentajes del 2% en peso, provocan una homogeneidad adecuada.

Además, componentes añadidos como son el Si y el Ni, a aleaciones maestras base Cu (como es el caso de la MA1), en polvos base Fe o FeCr, en contenidos que no superen el 5% y el 3% en peso respectivamente, como es en este caso, provocan mejores características físicas en las muestras [17].

No obstante, el principal problema a radicar es la creación de poros secundarios generados por la fase líquida, a razón de que estos poros originan puntos perjudiciales en la microestructura.

Estos poros quedan localizados donde las partículas primitivas de acero recubierto con la aleación maestra estaban situadas debido a la formación de la fase líquida. Asimismo, las zonas de alrededor de los poros son zonas con alto contenidos de elementos de aleación y, por lo tanto, de alta dureza [32].

Por lo tanto, gracias a los resultados obtenidos se confirma la homogeneidad en la distribución de la fase líquida que provoca la aleación maestra en los polvos base Fe y FeCr durante la sinterización.

III. Dureza aparente y microdureza

La realización de los ensayos tipo Vickers HV10 de dureza y VickersHV0,1 de microdureza permiten analizar las sollicitaciones mecánicas a la que las probetas son capaces de soportar. El ensayo tipo Vickers proporciona la resistencia que la probeta a la deformación plástica en el caso de la dureza y, por otro lado, la microdureza, mediante el microdurómetro, que cuantifica la dureza del recubrimiento, ya que la carga que implica es mucho menor que el durómetro convencional, para no llegar a medir la dureza del polvo base.

Las Fig. 4.15 y Fig. 4.16 muestran los valores del ensayo de dureza Vickers HV10 y microdureza VickersHV0,1, respectivamente.

Como se puede ver, los materiales cuyo componente principal es el CrA, tienen una mayor dureza y microdureza. En especial, la probeta de CrA-0,6C-CrAc, que tiene unos valores muy superiores y diferenciados con respecto a las demás. La mezcla del Ni que contiene la aleación maestra con el 1,8%Cr del polvo base reacciona aumentando la dureza y su resistencia a ser desgastada.

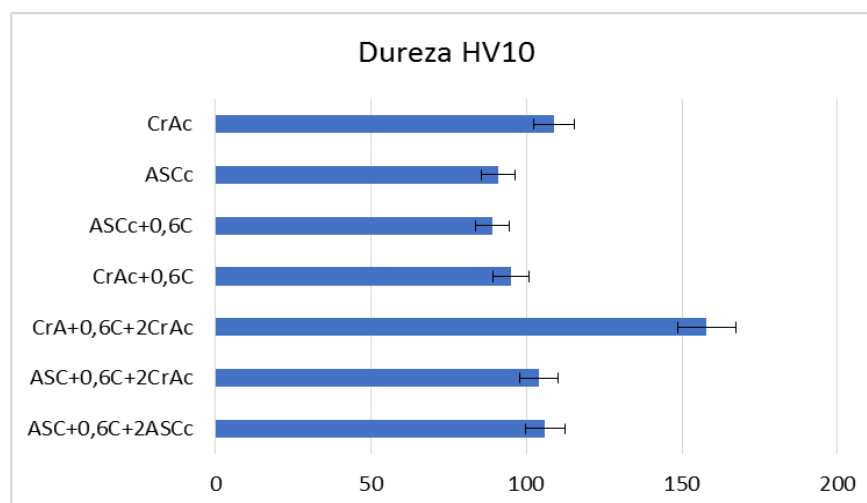


Fig. 4.15 Ensayo Vickers HV10

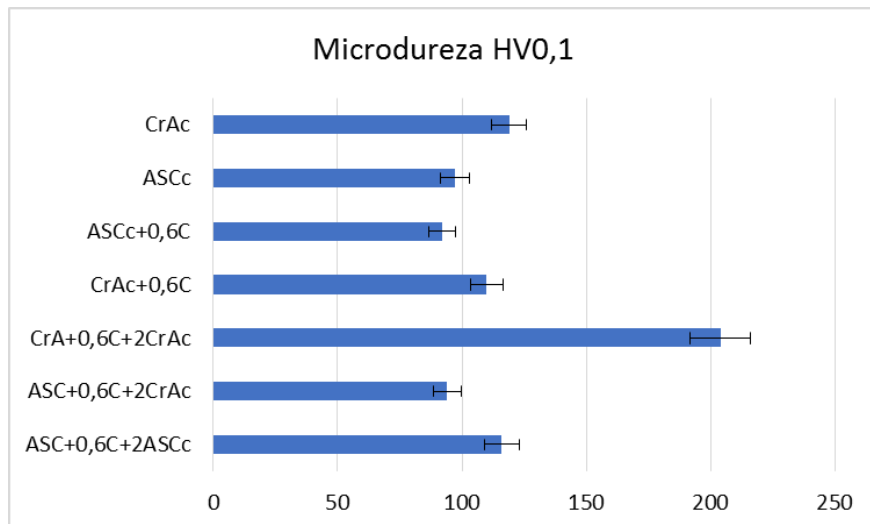


Fig. 4.16 Ensayo VickersHV0,1

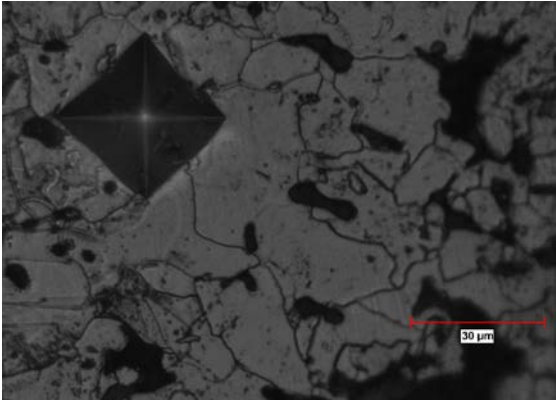
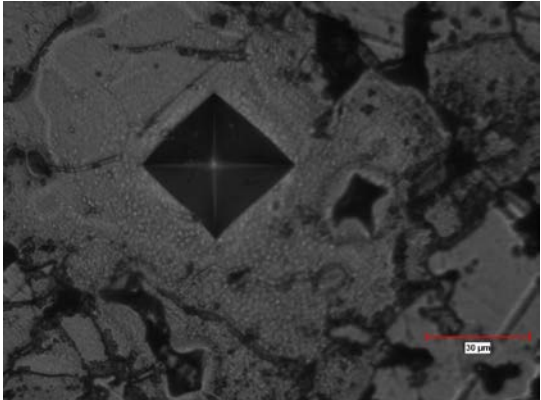
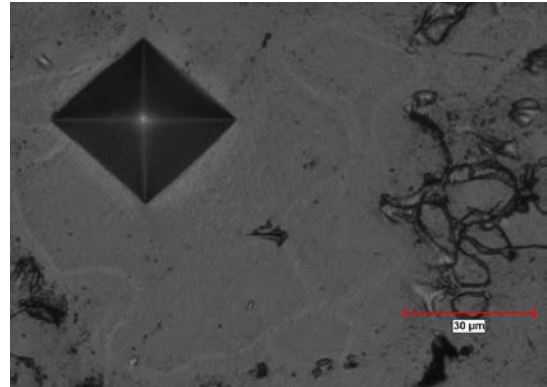
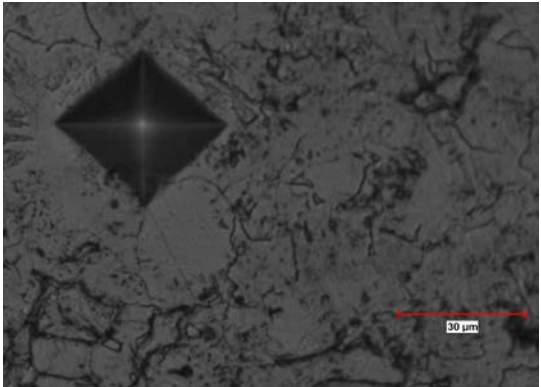
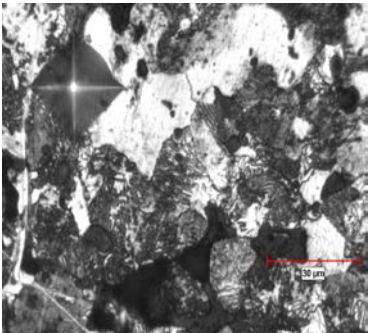
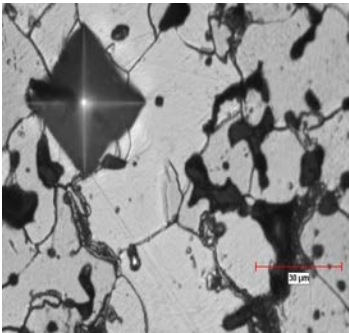
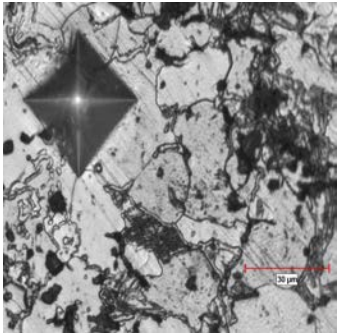
El ensayo de microdureza permite obtener imágenes de la huella provocada por el indentador en baja carga. En la Tabla 4.12, se puede ver las distintas muestras al microscopio.

Realizando un análisis de las huellas obtenidas y del valores de la microdureza, se comprueba que existe un efecto debido a la existencia de recubrimiento de la aleación maestra. Esta aleación proporciona un pequeño aumento en la microdureza cuando se introduce en polvos base Fe.

Haciendo uso de la escala se comprueba que las diagonales cuyas longitudes son menores, están formadas por los compuestos donde predomina el compuesto CrA. En las muestras que tienen este elemento en su composición, el indentador no es capaz de penetrar del mismo modo en el que lo hace en las muestras con ASC como polvo base.

Se puede comentar, por tanto, que por las propiedades que se obtienen de los valores de dureza y microdureza de los materiales son competitivas, siendo las composiciones base CrA las mejores soportando ensayos de dureza entre las composiciones estudiadas.

Tabla 4.12 Representación de las huellas del indentador en baja carga. El valor entre paréntesis indica el valor de la microdureza de cada muestra.

Muestras (HV 0,1)		
AScC (97)	CrAc (119)	
		
AScC+0,6C (92)	CrAc+0,6C (110)	
		
ASC+0,6C+2AScC (115)	ASC+0,6C+2CrAc (94)	CrA+0,6C+2CrAc (204)
		

5. CONCLUSIONES

El objetivo de este trabajo ha sido evaluar la capacidad de producir homogéneamente una fase líquida transitoria durante la sinterización de un acero de baja aleación. Para ello, se ha partido de polvos recubiertos con una fina capa de una aleación maestra formadora de fase líquida mediante la aplicación de la técnica “sputtering”. Los polvos recubiertos con MA1 han sido incorporados en proporciones de 2% en peso, buscando una estabilidad dimensional adecuada al mismo tiempo que unas propiedades precisas, como son mejorar la homogeneización a nivel microestructural y mejores propiedades físicas. Los puntos finales que se deben remarcar son los siguientes:

- Se ha podido comprobar que la integración de la aleación maestra a los polvos base Fe, proporciona valores semejantes de velocidad de flujo, a los obtenidos en los ensayos de los mismos polvos base Fe sin recubrimiento. Por lo tanto se confirma, que la aleación maestra permite preservar la compresibilidad de los polvos base.
- La sinterización llevada a cabo en una atmósfera reductora permite una mejor reducción de los óxidos. La atmósfera ejerce su carácter reductor a bajas temperaturas, mientras que a medias y altas temperaturas son las reacciones carbotérmicas las que actúan como agente reductor de los óxidos.
- Una de las diferencias entre las muestras era la adición o no de carbono. Sin embargo, la inclusión del carbono afecta positivamente al sistema. Con un 0,6% en peso de C, las propiedades físicas de los materiales han aumentado, mejorando la densificación y consiguiendo una reducción de óxidos a temperaturas elevadas.
- En la investigación realizada en el SEM se ha podido observar que la fase líquida ha difundido completamente, no quedando líquido solidificado en ninguna de las muestras, lo que implica que el porcentaje de aleación era el adecuado.
- La importancia de la perlita en la microestructura es clave. Es el microconstituyente que aporta gran parte de la dureza al material. Además, se ha comprobado que el metal base prealeado con Cr, forma estructuras muy homogéneas que le aportan un grado mayor de dureza.
- Igualmente, se ha reflejado que la incorporación de la aleación maestra a los polvos base Fe, permiten obtener unos resultados mejores en el ensayo tanto de dureza como de microdureza.
- Disminución del defecto de porosidad secundaria, al haber introducido de una manera muy optimizada la aleación maestra en los polvos originales.

Con esta serie de puntos se ha podido constatar la homogeneidad en la distribución de la fase líquida durante la sinterización. La incorporación, por tanto, de la fase formadora mediante un recubrimiento de los polvos iniciales, se ha mostrado como una técnica efectiva.

6. LÍNEAS FUTURAS

Después de haber estudiado la mejora de las propiedades físicas y la homogeneidad que provoca en la microestructura la distribución de la fase líquida durante la sinterización debido al recubrimiento de los polvos base Fe con una aleación maestra, se proponen una serie líneas futuras de estudio:

- Continuar con la investigación realizando ensayos en las probetas de mojado, para saber cómo se distribuye el líquido por una superficie sólida; infiltración, para conocer qué distancia es capaz de penetrar el líquido en el sustrato y tracción, para analizar qué carga es capaz de soportar.
- Realizar los mismos ensayos con distintos metales base Fe, siendo recubiertos por la misma aleación maestra para poder comparar los resultados obtenidos y observar si se consiguen mejores propiedades.
- Someter a las muestras a una serie de tratamientos térmicos como: temple, revenido o una velocidad de enfriamiento mayor, que permitan mejorar la homogeneización de los elementos de aleación y la dureza de las mismas.

7. REFERENCIAS

1. Torralba, J.M., Oro, R. De, Campos, M., *From sintered iron to high performance PM steels*. Materials science forum, 2011. 672: p. 3-11.
2. Lindskog, P., The future of ferrous PM in Europe. Powder Metallurgy, 2004. Vol. 47 (1): pp. 6-9.
3. Höganäs AB, *Manual Höganäs para componentes sinterizados. Manual 1: Propiedades de los materiales*. p. 84-90
4. Karlsson, H., Nyborg, L., Berg, S., *Powder Metallurgy*, 2005. 48 (1): p. 51-58.
5. Momeni, M., Gierl, C., Danninger, H., *Study of the oxide reduction and interstitial contents during sintering of different plain carbon steels by in situ mass spectrometry in nitrogen atmosphere*. Materials Chemistry and Physics, 2011. 129: p. 209-216.
6. Karlsson, H., *Role of surface oxides in sintering of chromium-alloyed steel powder*, in *Department of Materials and Manufacturing Technology*. 2005, Chalmers University of Technology: Göteborg (Sweden)
7. Höganäs AB, *Manual Höganäs para Componentes Sinterizados. Manual 2: Producción de Componentes Sinterizados*. p. 67-97.
8. Hryha, E., Dudrova, E., and Nyborg, L., On-line control of processing atmospheres for proper sintering of oxidation-sensitive PM steels. Journal of Materials Processing Technology, 2012. 212(4): p. 977-987.
9. Danninger, H., and Gierl, C., *Processes in PM steel compacts during the initial stages of sintering*, Materials Chemistry and Physics, 2001, 67(1-3), 49-55.
10. Gierl, C., Jaliliziyaean, M., Danninger, H., Berngtsson, S., *Dilatometry of PM carbon steels in different atmospheres. Deoxidation effects.*, in *Euro PM2009*. 2009: Copenhagen.
11. Gaskell, D.R., *Thermodynamics of materials*. 3ra ed. 2002: Taylor and Francis.
12. Campos, M., Torralba, J.M., Bernardo, E., Oro, R., *Master alloy compositions for tailoring liquid phases in lean steels*, in *Euro PM2014-Sinter steel mechanical properties*, 2014.
13. German, R.M., Suri, P., Park, S.J., *Review: Liquid Phase sintering*. Material science, 2009. 44: p. 1-39.
14. S. Mocarski, D.W. Hall, R.A. Chernenkoff, D.A. Yeager, C.O. McHugh, Powder Metallurgy, 39(1996) 130-137.

15. Chen, M., Thesis: *Liquid phase sintering of Fe with Cu base alloy powders*, 1976, Lawrence Berkley Laboratory: Berkley, California, USA.
16. Oro, R., *Diseño de aleaciones maestras para la sinterización con fase líquida de aceros Mn-Si en Ciencia e Ingeniería de los Materiales e Ingeniería Química*. 2012, Carlos III: Leganés.
17. Bernardo, E. *Optimización de fases líquidas para la sinterización de aceros: efecto de la microestructura y comportamiento dimensional*, en *Ciencia e Ingeniería de los Materiales e Ingeniería Química*. 2014, Carlos III: Leganés.
18. Chen, M. H., Wang, J.L., and Pickus, M. R., *Copper-base alloy for liquid phase sintering of ferrous powders*, 1978.
19. Lindsley, B., and Murphy, T., *Dimensional Control in Cu-Ni Containing Ferrous PM*, in *Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials*. 2006, Metal Powder Industries Federation. pp. 140-153.
20. Oro, R., Campos, M., Torralba, J.M., *New alloying systems for PM-steels: opprotunities for the Mn-Si master alloys*, in *Euro PM2013*, 2013.
21. Gierld-Mayer, C., Oro, R., Danninger, H., *The Role of Oxygen Transfer in Sintering of Low Alloy Steel Powder Compacts: A Review of the "Internal getter" Effect*, 2016, vol. 68 (3), pp. 920-927.
22. ASTM B 213-83, *Test Method of Flow Rate of Metal Powder*, 1989.
23. Höganäs AB, *Manual Höganäs para Componentes Sinterizados. Manual 1: Propiedades de los materiales y de los polvos*. p. 98.
24. *ISO 13320:2009. Particle size analysis. Laser diffraction methods*, 2009.
25. Hamiduddin, M., *Transactions of the Japan Institute of Metals*, 1982. 23(4): 195-210.
26. UNE-EN ISO 2738:2000, *Materiales metálicos sinterizados, excepto metal duro. Materiales metálicos permeables sinterizados. Determinación de la densidad, contenido de aceite y porosidad abierta*, 2000.
27. *Tecnología Química*, vol. XXXI, núm. 2, mayo-agosto, 2011, pp. 36-43
28. Höganäs AB, *Manual Höganäs para Componentes Sinterizados. Manual 2: Producción de Componentes Sinterizados*. p. 14.
29. Davis, H.E., Troxell, G. E y Wiskocil, C. W., 1964 *Ensayo e Inspección de los Materiales en Ingeniería*. McGRAW-HILL
30. "Metals Handbook", 1948, *American Society for Metals*, Metals Park, Ohio.

-
31. Campos, M., Torralba, J.M., Fuentes-Pacheco, L., *Estudio de la estabilidad térmica de polvo de hierro nanoestructurado en función del tipo de refuerzo (Nb, NbC) y de su contenido*, Revista de metalurgia, 2011, 47(5): pp. 373-380.
 32. Danninger, H., *Powder Metall. Int.*, 1988, vol. 20 (1), pp. 21–25.